



Titre: Conversion catalytique de la glycérine en acroléine dans un lit fluidisé
Title:

Auteur: Youssef Farrie
Author:

Date: 2011

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Farrie, Y. (2011). Conversion catalytique de la glycérine en acroléine dans un lit fluidisé [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/593/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/593/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Gregory Patience
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**CONVERSION CATALYTIQUE DE LA GLYCÉRINE EN ACROLÉINE
DANS UN LIT FLUIDISÉ**

YOUSSEF FARRIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

AVRIL 2011

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

CONVERSION CATALYTIQUE DE LA GLYCÉRINE EN ACROLÉINE DANS UN LIT
FLUIDISÉ

présenté par : FARRIE Youssef

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. CHAOUKI Jamal, Ph.D., président

M. PATIENCE Gregory-S., Ph. D., membre et directeur de recherche

M. KLvana Danilo, Ph. D., membre

DÉDICACE

Je dédie ce fameux travail à mon enfant unique Yasser à ma femme à mes parents à mes amis et à tous les gens qui m'ont soutenu durant le projet

REMERCIEMENTS

C'est avec plaisir que je profite de cette occasion pour remercier ceux et celles qui m'ont accompagné et contribué à leur manière de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

D'abord, je tiens à remercier mon professeur Gregory Patience de m'avoir offert l'opportunité de réaliser ma maîtrise sous sa supervision. Je le remercie pour l'aide, l'autonomie, la confiance, l'amitié et pour toutes les idées innovatrices qu'il m'a accordé. Grace à lui, j'ai eu l'occasion de m'investir pleinement dans la recherche. Ses conseils justes et éclairés sur le sujet et sa réalisation m'ont gardé motivé et confiant tout au long de mon projet. Je tiens aussi à remercier la compagnie Arkema pour ce sujet technologique et son soutien financier et technique par ses employés et en particulier à Messieurs Jean-Luc Dubois et François Devaux.

Un grand merci à tous les techniciens du département de génie chimique qui se sont montrés disponibles et efficaces lorsque je faisais appel à leurs services. Un grand merci également à mes collègues d'étude qui m'ont soutenu durant mon projet.

RÉSUMÉ

La glycérine est un co-produit issu de la réaction de trans-estérification de la graisse animale ou végétale dans le procédé de production du biodiesel. Actuellement, la production de ce carburant vert augmente rapidement dans le monde à cause de son utilité environnementale. Selon l'OCDE, la production mondiale de biodiesel en 2010 peut dépasser le 22 millions de tonnes². Chaque litre de biodiesel produit génère 0.1 L de glycérine.

La valeur de la glycérine a diminué considérablement en raison de l'augmentation de la production du biodiesel et de ses impuretés. La conversion de la glycérine en acroléine est l'une des technologies en cours de développement en raison du faible coût de la glycérine dans le marché international.

Nous avons développé un nouveau procédé dans lequel une solution eau-glycérine est injectée directement dans un réacteur à lit fluidisé. Ce dernier a une hauteur de 1m et un diamètre de 4 cm pour un réacteur métallique et un diamètre de 4.5 cm pour un réacteur en quartz. Le débit d'injection varie de 0.5 mL/min à 1.5 mL/min et que le liquide est pompé à travers un tube de 1/8 de pouce terminé par une buse restreinte et forme de petites gouttelettes. Au contact avec le catalyseur à une température d'opération, celles-ci se vaporisent rapidement afin d'éviter l'accumulation de liquide au fond du réacteur.

Nous avons utilisé un catalyseur préparé au laboratoire. La quantité utilisée au début du procédé est de 150 g avec des tailles des particules variant de 60 à 180 μm . Et après les 80 expériences réalisées d'une heure chacune, il restait juste 100 g. Nous avons obtenue les mêmes conversions avec la quantité du catalyseur restante. Nous avons augmenté le pourcentage de la glycérine dans l'eau afin d'étudier son impact sur la production de l'acroléine. Lors de notre étude, nous avons injecté une solution glycérine-eau de 20 % et de 40 % massique. Ce pourcentage a été utilisé pour la première fois dans notre laboratoire et a été un succès. Avec les mêmes conditions d'opération appliquées pour le pourcentage de 20 % massique, la solution glycérine-eau composée de 45 % massique a été injecté sans aucun problème dans le réacteur.

Suite à une série d'expériences (80 expériences avec le même catalyseur), nous avons constaté que la formation de dépôt à la surface des particules dépend de la nature du catalyseur, du débit d'injection du liquide, de la température d'opération et du pourcentage de la glycérine dans la

solution utilisée. Le type de dépôt de carbone formé dans le réacteur ou sur la surface du catalyseur est le goudron.

Après avoir finis les expériences avec la glycérine, nous avons étudié la stabilité de l'acroléine dans le même réacteur. Pour cela, nous avons alimenté deux solutions d'acroléine-eau à un pourcentage de 10 et 23 % massique à une température de 270 °C et 350 °C respectivement. Lors des analyses sur le liquide et sur le gaz récupéré, nous avons constaté que l'acroléine se transforme en acide maléique, acétaldéhyde, acide méthacrylique, CO et CO₂.

Un traitement du catalyseur à l'oxygène a été fait après chaque expérience de déshydratation de la glycérine ou de la stabilité de l'acroléine. Une étude a été réalisée afin de déterminer la quantité de carbone déposée sur la surface du catalyseur.

Le choix d'un catalyseur de haute qualité adapté au procédé de conversion de la glycérine est primordial pour minimiser l'agglomération des particules et maximiser la production de l'acroléine. Jusqu'à présent, l'agglomération des particules du FePO₄ est minime par rapport à celle de WZrO₂. Dès l'injection de la solution glycérine-eau dans le réacteur à une température de 300 °C, la conduite d'injection se bloque et la pression augmente dans le réacteur. Nous avons remarqué ce blocage avec le tungstate de zirconium (WZrO₂) et pas avec le phosphate de fer.

À des températures comprises entre 299 °C et 385 °C, le rendement d'acroléine, avec le phosphate de fer (FePO₄) comme catalyseur, peut atteindre 90%. Cependant, le catalyseur a tendance à former du coke, ce qui réduit l'activité ainsi que la sélectivité. Le fonctionnement stable peut être maintenu pendant plusieurs heures, mais des traitements d'oxydation sont nécessaires pour éliminer le dépôt de carbone sur la surface des particules. L'alimentation contrôlée de mélange (l'oxygène dans l'argon) avec la solution glycérine-eau maintient l'activité du catalyseur pour une plus longue durée. Par contre, une augmentation de la quantité d'oxygène injectée diminue le rendement en l'acroléine. La concentration optimale d'oxygène alimentée est inférieure à 1% vol. Le rapport molaire O₂/ glycérine permet de contrôler le dépôt de carbone sur la surface du catalyseur, un rapport molaire O₂/ glycérine est supérieure à 1, empêche la formation de carbone sur la surface du catalyseur mais entraîne une mauvaise sélectivité en acroléine. Et si le rapport molaire est inférieur à 1, il y a moins de dépôt de carbone et une sélectivité élevée (Annexe A,

Annexe B). Dans les deux cas, la quantité d'oxygène injecté doit être bien contrôlé ce qui éviter la régénération du catalyseur régulièrement.

Nous avons effectué une expérience de stabilité de la glycérine sur deux types de réacteurs sans catalyseur : un réacteur métallique en acier 316 SS et un réacteur en quartz. À des températures supérieures à 260 °C, la solution recueillie à la sortie du réacteur à une odeur de sucre brûlé et une couleur jaunâtre. La couleur devient plus intense (jaune) à des températures élevées. Nous avons observé ces changements dans le réacteur métallique et non dans le réacteur en quartz.

ABSTRACT

Glycerol is a co-product of the trans-esterification of animal fat and vegetable oil to produce bio-diesel. Its value has dropped significantly due to a tremendous increase in capacity related to bio-diesel manufacture. Dehydration of glycerol to acrolein is one of many reactions under development to take advantage of the low cost of glycerol.

We are developing a new process in which a mixture of water and glycerol is injected directly into a fluidized bed reactor. The liquid solution is pumped through a constricted nozzle forming small droplets. The droplets contact the hot catalyst and vaporize rapidly such that agglomeration is minimized. The tendency to form agglomerates depends on the nature of the catalyst and in particular its susceptibility to form tar. Thus far, agglomeration of FePO_4 is minimal while it is severe for WZrO_2 .

At a temperature between 299 °C and 385 °C, yield of acrolein over the FePO_4 may reach 90%. However, the catalyst has a tendency to form coke, which reduces activity as well as selectivity. Steady operation may be maintained for several hours but frequent oxidation treatments are required to react the coke. Co-feeding oxygen together with the glycerol solution maintains catalyst activity for a greater length of time. Yield loss of acrolein increases as the oxygen feed concentration increases. The optimum oxygen feed concentration is less than 1 vol%.

We conducted blank tests in which we fed glycerol or acrolein to either a 316 SS fluidized bed or a quartz reactor. At temperatures greater than 260 °C, the glycerol solution collected at the effluent was no longer clear and developed a distinctive odour. The colour became more intense (yellowish) at higher temperatures. Colour and odour were absent in the tests with the quartz vessel.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|------|
| DÉDICACE..... | III |
| REMERCIEMENTS | IV |
| RÉSUMÉ..... | V |
| ABSTRACT | VIII |
| TABLE DES MATIÈRES | IX |
| LISTE DES TABLEAUX..... | XII |
| LISTE DES FIGURES..... | XIV |
| LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS | XVII |
| LISTE DES ANNEXES..... | XIX |
| INTRODUCTION..... | 1 |
| 1. Problématiques | 1 |
| 2. Revue de littérature | 2 |
| 3. Objectifs | 4 |
| 3.1 Objectif général | 4 |
| 3.2 Objectifs spécifiques | 5 |
| CHAPITRE 1 : REVUE CRITIQUE DE LITTÉRATURE | 6 |
| 1.1 Biodiesel..... | 6 |
| 1.2 Glycérine | 7 |
| 1.3 Acroléine | 11 |
| 1.4 Caractéristiques des lits fluidisés | 14 |
| 1.4.1 Introduction de la technologie..... | 14 |
| 1.4.2 Principe de fonctionnement..... | 15 |
| 1.4.3 Les différents états d'un lit fluidisé | 16 |

| | |
|--|----|
| CHAPITRE 2 : EXPÉRIMENTATION | 17 |
| 2.1 Catalyseurs utilisés dans le procédé | 17 |
| 2.1.1 Zirconium de tungstate..... | 17 |
| 2.1.2 Phosphate de fer: FePO_4 , Ce..... | 17 |
| 2.2 Procédé de production de l'acroléine | 17 |
| 2.3 Principe de fonctionnement..... | 19 |
| 2.4 Types de réacteurs utilisés..... | 21 |
| 2.4.1 Réacteur métallique..... | 21 |
| 2.4.2 Réacteur en Quartz | 22 |
| 2.5 Barboteurs | 23 |
| 2.6 Chromatographie en phase gazeuse (GC) | 24 |
| 2.6.1 Objectifs | 24 |
| 2.6.2 Méthode d'analyse | 24 |
| 2.7 Spectromètre de masse | 31 |
| CHAPITRE 3 : RÉSULTATS | 32 |
| 3.1 Détermination du mode d'injection..... | 32 |
| 3.2 Test de stabilité de la glycérine - sans catalyseur..... | 32 |
| 3.2.1 Procédé : | 32 |
| 3.2.2 Effet de la température sur la qualité du produit récupéré | 33 |
| 3.2.3 Effet du mode d'injection sur l'évaporation et sur la qualité du produit final | 33 |
| 3.2.4 Effet du débit sur la température d'évaporation de la glycérine | 35 |
| 3.3 Procédés de production de l'acroléine | 35 |
| 3.3.1 Identification des zones de variation dans le procédé | 35 |
| 3.3.2 Bilan molaire | 37 |

| | | |
|--|--|----|
| 3.3.3 | Conversion | 40 |
| 3.3.4 | Calcul de la sélectivité..... | 41 |
| 3.3.5 | Cinétique de la réaction : | 41 |
| CHAPITRE 4 : RÉSULTATS ET DISCUSSION..... | | 44 |
| 4.1 | Impact du rapport oxygène/ glycérine sur la production de l'acroléine..... | 45 |
| 4.2 | Impact de l'oxygène sur la production de l'acroléine | 46 |
| 4.2.1 | Oxygène versus sélectivité | 46 |
| 4.2.2 | Stabilité de la production d'acroléine en fonction du temps | 47 |
| 4.3 | Impact de la glycérine sur la production de l'acroléine : | 49 |
| 4.4 | Impact du débit d'injection de la solution glycérine-eau sur la production de l'acroléine | 50 |
| 4.5 | Tests sur la conversion de l'acroléine | 51 |
| 4.6 | Discussion : | 55 |
| CHAPITRE 5 : PLANIFICATION EXPÉRIMENTALE..... | | 57 |
| 5.1 | Détermination des tests à réaliser..... | 57 |
| 5.2 | Résultats | 58 |
| 5.3 | Modèle cinétique de test d'oxydation | 62 |
| 5.4 | Discussion | 65 |
| CONCLUSION | | 67 |
| BIBLIOGRAPHIE | | 69 |
| ANNEXE A – DONNÉES UTILISÉES À L'ENTRÉE DU RÉACTEUR | | 73 |
| ANNEXE B – RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES RÉALISÉES SUR LE RÉACTEUR.... | | 75 |
| ANNEXE C – RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES RÉALISÉES SUR LE RÉACTEUR | | 77 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 0-1-1: Prix de la glycérine et de ses dérivées | 3 |
| Tableau 1-1: Propriétés chimiques et physiques de la glycérine | 7 |
| Tableau 1-2: Spécification de la glycérine brute..... | 10 |
| Tableau 1-3: Propriétés chimiques et physiques de l'acroléine | 12 |
| Tableau 1-4 : Utilisation de différents catalyseurs dans la production de l'acroléine | 13 |
| Tableau 2-1: Variation du gradient de la température dans le temps..... | 25 |
| Tableau 2-2: Variation du gradient de la température dans le temps..... | 27 |
| Tableau 2-3: Préparation de la solution des produits de calibration | 28 |
| Tableau 2-4: Préparation des cinq standards utilisés dans la calibration | 28 |
| Tableau 3-1: Identification de chaque zone dans le procédé de conversion | 36 |
| Tableau 3-2: États de régime permanent dans le lit | 39 |
| Tableau 3-3: Données du projet | 39 |
| Tableau 4-1: Stabilité de la production de l'acroléine en fonction du temps..... | 48 |
| Tableau 4-2: effet de débit d'injection sur la production de l'acroléine | 50 |
| Tableau 5-1: Séries d'expériences réalisées dans la conversion de la glycérine | 57 |
| Tableau 5-2: Étapes d'activation du catalyseur..... | 58 |
| Tableau 5-3: détermination de la quantité de carbone sur la surface de catalyseur | 64 |
| Tableau 5-4: Résultats des huit expériences | 66 |
| Tableau A- 1: Données utilisées à l'entrée du réacteur..... | 73 |
| Tableau B- 1: Résultats des expériences réalisées sur le réacteur..... | 75 |
| Tableau C- 1: Paramètres d'oxydation du catalyseur..... | 77 |
| Tableau C- 2 : Paramètres d'oxydation du catalyseur..... | 78 |
| Tableau C- 3: Paramètres d'oxydation du catalyseur..... | 78 |

| | |
|---|----|
| Tableau C- 4: Paramètres d'oxydation du catalyseur..... | 78 |
| Tableau C- 5: Paramètres d'oxydation du catalyseur..... | 78 |
| Tableau C- 6: Paramètres d'oxydation du catalyseur..... | 78 |
| Tableau C- 7: Paramètres d'oxydation du catalyseur..... | 78 |
| Tableau C- 8: Paramètres d'oxydation du catalyseur..... | 78 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 0-1-1: Conversion possible de la glycérine pure par différentes compagnies | 1 |
| Figure 1-1: Production mondiale de biodiesel à partir d'un produit de base | 6 |
| Figure 1-2: Différence entre la glycérine pure et la glycérine brute | 8 |
| Figure 1-3: Différente source de la production de la glycérine..... | 8 |
| Figure 1-4: Conversion possible de la glycérine | 9 |
| Figure 1-5: Utilisation de la glycérine brute dans plusieurs produits ²⁶ | 11 |
| Figure 1-6: Classification des particules selon Geldart..... | 15 |
| Figure 1-7 : Les trois formes de fluidisation | 16 |
| Figure 2-1: Schéma de procédé de la production de l'acroléine | 18 |
| Figure 2-2 : méthode d'injection du liquide dans le lit | 19 |
| Figure 2-3: Réacteur métallique utilisé dans le procédé | 21 |
| Figure 2-4 : Formes représentatives du réacteur en Quartz | 22 |
| Figure 2-5: Emplacement du distributeur en céramique dans le tube avec un trou au milieu par lequel passe le tube d'injection du liquide. | 23 |
| Figure 2-6: Lignes d'injection du liquide et du gaz au fond du réacteur | 23 |
| Figure 2-7: Photo du type de barboteur utilisé dans le procédé | 24 |
| Figure 2-8: Photo du sac Tedlar© utilisé dans l'analyse des gaz..... | 26 |
| Figure 2-9: Courbe de calibration de l'acroléine | 29 |
| Figure 2-10: Courbe de calibration de la glycérine..... | 30 |
| Figure 2-11: Courbe de calibration de l'acide acrylique..... | 30 |
| Figure 3-1: Comparaison entre la solution d'entrée et la solution de sortie lors de l'évaporation à haute température de la glycérine..... | 33 |

| | |
|---|----|
| Figure 3-2: Différence entre la solution glycérine-eau et le produit accumulé au fond du réacteur | 34 |
| Figure 3-3: Dépôt noir au fond du réacteur..... | 34 |
| Figure 3-4: Variation de la température au fond du réacteur en fonction du débit d'injection..... | 35 |
| Figure 3-5: Schéma de procédé de la production de l'acroléine | 36 |
| Figure 3-6: Produits principaux de la conversion de la glycérine..... | 37 |
| Figure 3-7: Dépôt de carbone à la surface du catalyseur | 42 |
| Figure 4-1: Effet de rapport O_2 /glycérine sur la production de l'acroléine | 46 |
| Figure 4-2: Variation de la sélectivité des produits sortant du réacteur en fonction de l'ajout d'oxygène | 47 |
| Figure 4-3: Stabilité de la production de l'acroléine dans le temps | 49 |
| Figure 4-4: Augmentation de l'acroléine en fonction de l'augmentation du % de glycérine | 50 |
| Figure 4-5: Expérience d'oxydation après l'injection de 1.4% molaire d'acroléine et de 0% molaire d' O_2 | 51 |
| Figure 4-6: Expérience d'oxydation après l'injection de 1.4% molaire d'acroléine et de 3% molaire d' O_2 | 52 |
| Figure 4-7: Expérience d'oxydation après l'injection de 3.4% molaire d'acroléine et de 0% molaire d' O_2 | 52 |
| Figure 4-8: Expérience d'oxydation après l'injection de 3.4% molaire d'acroléine et de 3 % molaire d' O_2 | 53 |
| Figure 4-9: Identification des pics sur HPLC pour la déshydratation de l'acroléine à 270°C | 54 |
| Figure 4-10: Identification des pics sur HPLC pour la déshydratation de l'acroléine à 350°C | 55 |
| Figure 5-1: Évolution de CO_2 durant le test d'oxydation du catalyseur | 60 |
| Figure 5-2: Évolution de CO durant le test d'oxydation du catalyseur..... | 61 |
| Figure 5-3: Évolution de O_2 durant le test d'oxydation du catalyseur | 62 |

| | |
|--|----|
| Figure 5-4: La prédiction du modèle par rapport aux données expérimentales pour l'expérience 2 | 63 |
| Figure C- 1: Oxydation du catalyseur à 396 °C | 77 |
| Figure C- 2: Oxydation du catalyseur à 399 °C | 78 |
| Figure C- 3: Oxydation du catalyseur à 396 °C | 78 |
| Figure C- 4: Oxydation du catalyseur à 434 °C | 78 |
| Figure C- 5: Oxydation du catalyseur à 370 °C | 78 |
| Figure C- 6: Oxydation du catalyseur à 355 °C | 78 |
| Figure C- 7: Oxydation du catalyseur à 348 °C | 78 |
| Figure C- 8: Oxydation du catalyseur à 356 °C | 78 |

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

| | |
|-------------|--|
| Acro. | Acroléine |
| Ar | Argon |
| Cat. | Catalyseur |
| C | Carbone |
| d_p | Diamètre de la particule |
| D | Diamètre |
| dN_i / dt | Nombre de mole de i à l'intérieur du système de volume V (moles) |
| Exp. | Expérience |
| F_i | Flux molaire de l'espèce i (mol/temps) |
| FID | Détecteur par ionisation à flamme |
| FFA | Acide gras libre |
| GC | Chromatographie en phase gazeuse |
| g | Gramme |
| GHSV | Gaz hourly space velocity |
| Gly. | Glycérine |
| H | Hauteur |
| HPLC | Chromatographie en phase liquide à haute performance |
| MB | Bilan de matière |
| Max. | Maximum |
| MONG | Matière organique non glycérine |
| n | Débit molaire |
| OCDE | Organisation internationale de coopération et de développement |
| P | Pression |

| | |
|-------------------|--|
| ΔP | Perte des pressions |
| Q | Débit volumique |
| $\int_0^V r_i dV$ | Terme de formation/ disparition de l'espèce A (mole/temps•vol) |
| S_i | Selectivité d'un produit i |
| STY | Space time yield |
| TCD | Détection par conductivité thermique |
| T | Température |
| t | Temps |
| U_g | Vitesse du gaz |
| U_{mf} | Vitesse minimale de fluidisation |
| ρ_g | Masse volumique du gaz |
| ρ_p | Masse volumique des particules |
| X | Conversion |
| y | Fraction |
| Y | Rendement |

LISTE DES ANNEXES

| | |
|---|----|
| ANNEXE A – DONNÉES UTILISÉES À L'ENTRÉE DU RÉACTEUR | 73 |
| ANNEXE B – RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES RÉALISÉES SUR LE RÉACTEUR.... | 75 |
| ANNEXE C – RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES RÉALISÉES SUR LE RÉACTEUR..... | 77 |

INTRODUCTION

1. Problématiques

Dès que le biodiesel a connu le jour, son impact sur l'environnement a été réel. Son utilisation réduit les rejets atmosphériques (réduction des gaz à effet de serre). Par contre, il a créé d'autres problèmes environnementaux. Son dérivé comme la glycérine a fait partie. Son traitement ou son utilisation peut créer des problèmes environnementaux (entreposage, enfouissement, incinération, transport). D'abord ce qui concerne la glycérine, sa valeur marchande a chuté en fonction de l'augmentation de la production de biodiesel dans le monde. Le produit se trouve en grande quantité et son utilisation a été limitée. En 2006, aux États Unis, la consommation annuelle de la glycérine est estimée autour de 190 kt¹. Selon Dave Nilles du magazine biodiesel, les industries de biodiesel ont estimées de produire 640 kt¹ de la glycérine brute à une valeur de 289 million de dollars entre 2006 et 2015 selon l'étude économique faite par John Urbanchuk, directeur de LECG Inc.

Pour minimiser les risques environnementaux, les chercheurs et les industries suivent de prêt la source principale de la glycérine et sa valorisation. D'ailleurs plusieurs d'entre elles ont déjà procédé à la conversion de la glycérine pure (Figure 0-1-1) en d'autres produits chimiques. Par contre, la transformation de la glycérine brute en acroléine est en cours de développement.

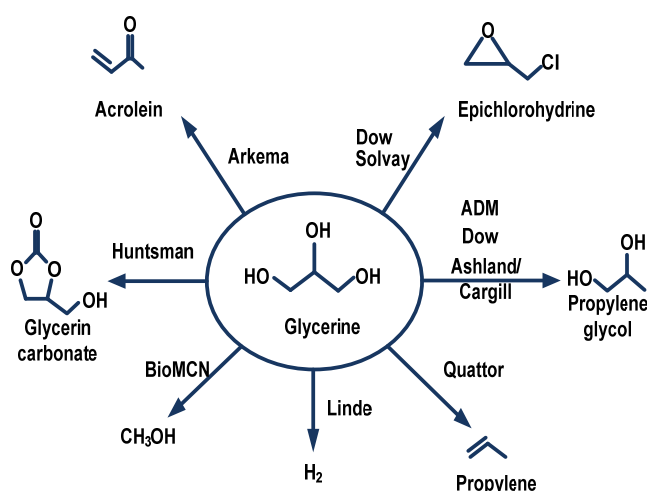


Figure 0-1-1: Conversion possible de la glycérine pure par différentes compagnies

Le procédé utilisé dans l'obtention de la glycérine brute est inefficace et coûteux (le coût de traitement est beaucoup plus élevé que sa valeur marchande). La valorisation est la solution principale, premièrement, elle permet à des industries de tirer profit et deuxièmement, de minimiser les risques environnementaux reliées à sa disposition.

2. Revue de littérature

La glycérine brute provenant de la fabrication du biodiesel est un produit en plein croissance grâce à l'augmentation de la production de biodiesel dans le monde. Selon l'organisation internationale de coopération et de développement économiques (OCDE), la production mondiale de biodiesel en 2010 peut dépasser le 22 millions de tonnes². Cette valeur est reliée directement à la production de la glycérine. 10 L de biodiesel produite génère 1L de glycérine brute.

L'obtention de la glycérine brute, doit passer par plusieurs étapes :

1. Séparation de la matière lourde du biodiesel : après la réaction de transestérification, deux phases se forment dans le réacteur, la première est composée de biodiesel et la deuxième phase est composée d'un produit lourd contenant de la glycérine, de l'eau et de savon.
2. Neutralisation de la glycérine : ajouter de l'acide afin de convertir le savon en graisse. Toute matière grasse peut séparer facilement par décantation.
3. Évaporation de la glycérine : éliminer l'eau et le sel afin d'obtenir une glycérine brute entre 70 et 80 % de pureté. Actuellement, il n'y a pas des normes spécifiques, par contre, chaque client qui veut l'acquérir, il exige sa propre spécification. Cette glycérine brute est composée de glycérine, matière organique qui n'est pas glycérine (MONG), méthanol, eau, sel, huiles et cendres.

L'obtention de cette glycérine brute est coûteuse et complexe car elle demande beaucoup de travail et consomme beaucoup d'énergie pour avoir un produit acceptable. Mais les industries de biodiesel ont le choix, soit de distiller la glycérine brute ou de la laisser telle quelle avec un peu de bénéfice ou de trouver des sites d'enfouissement, ou des compagnies qui veulent l'utiliser comme l'huile de chauffage, ou tout simplement l'incinérer.

Des scientifiques et des chercheurs ont commencé à trouver un débouché pour ce produit afin de le rendre attractif et créer un équilibre de la glycérine dans le marché mondial. Des recherches ont

été menées pour transformer ou convertir la glycérine en d'autres molécules chimiques soit par oxydation ou réduction ou aminations ou halogénéation ou phosphorylation ou nitration ou sulfations ou déshydratation ou estérification ou éthérification. Les réactions de transformation sont à priori des réactions de mise en valeur de la glycérine brute. Elles donnent naissance à plusieurs produits chimiques comme, l'hydrogène³, le carbonate de glycérine⁴, l'épichlorohydrine⁵, le propylène glycol⁶, l'acroléine⁷, l'acrylonitrile⁸ et le gaz de synthèse³.

En comparant le prix de chaque produit obtenu (Tableau 0-1-1), on constate qu'il y a une large marge de valeur et que sa transformation est très rentable.

Tableau 0-1-1: Prix de la glycérine et de ses dérivées

| Produits | Prix \$/tonne |
|----------------------|-------------------------|
| Glycérine brute 80 % | 200 ⁹ |
| Glycérine pure | 750-850 ¹⁰ |
| Épichlorohydrine | 2000-3000 ¹¹ |
| Propylène glycol | 1400-1650 ¹² |
| Acroléine | 2300 ¹³ |
| Acrylonitrile | 800-1500 ¹⁴ |

Le choix de la conversion de la glycérine en acroléine est la solution la plus idéale et la plus rentable comparativement aux autres produits chimiques. Le prix de l'acroléine est autour de 2300\$/tonne ce qui mène les industries à se lancer dans la recherche afin de tirer profit. Son obtention se caractérise par l'utilisation de différent type de réacteur. Au début, la conversion de la glycérine a été réalisée dans le réacteur à lit fixe et actuellement, elle se fait dans le réacteur en lit fixe et fluidisé. Comme chaque technologie diffère d'une compagnie à une autre, il y a des recherches poussées sur l'utilisation des catalyseurs qui s'adaptent parfaitement à son obtention.

Le procédé de conversion de la glycérine en acroléine est une technologie en cours de développement à l'échelle industrielle par la compagnie Arkema. Les bénéfices reliés à ce

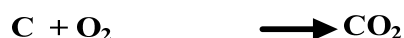
procédé seront intéressants aussi longtemps que la glycérine aura une valeur très faible et l'acroléine une valeur marchande très élevée.

Le but principal est de mettre sur pied le procédé de conversion ainsi d'optimiser la production de l'acroléine en injectant une solution liquide (glycérine-eau) à une température ambiante dans le réacteur. Dès que le liquide touche la zone de la réaction, la glycérine commence à s'évaporer et l'acroléine commence à se former.

Réaction principale :



Réactions secondaires :



Les réactions mentionnées ci-dessus montrent clairement que l'acroléine est produite à partir d'une seule réaction. Par contre, les réactions secondaires peuvent produire le dioxyde de carbone (CO_2), le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène (H_2). Il faut noter que les conditions opérationnelles ont un impact significatif sur la conversion en acroléine.

3. Objectifs

3.1 Objectif général

L'objectif général est de mettre sur place un système capable d'évaporer totalement la glycérine injectée dans le réacteur à lit fluidisé.

3.2 Objectifs spécifiques

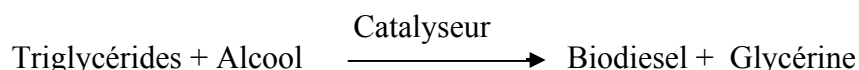
- Adapter le réacteur à lit fluidisé à cette nouvelle technologie.
- Identifier le mode d'injection idéal dans le lit fluidisé.
- Définir les paramètres d'opération dans le lit fluidisé.
- Identifier les paramètres d'opération pour maximiser la production.

CHAPITRE 1: REVUE CRITIQUE DE LITTÉRATURE

1.1 Biodiesel

Le biodiesel est un carburant biodégradable et renouvelable, qui brûle sans résidu. Il est fabriqué à partir de différents bioproduits comme les huiles végétales, les graisses animales et les huiles de cuisson recyclées.

Il est obtenu à partir d'un procédé chimique appelé transesterification, faisant réagir l'huile avec l'alcool. La réaction chimique utilisée favorise la production de la glycérine comme produit secondaire qui représente un ratio volumique de 1/10.



La prévision mondiale de la production de biodiesel est à la hausse selon l'OCDE. La matière première utilisée est l'huile végétale (palm, line, olive, canola, sésame, tournesol, café, soya, jatropha, maïs, colza), animale (tallow) extraite des carcasses des animaux et la biomasse (Figure 1-1).

Le biodiesel est mélangé avec le diesel dans les moteurs des flottes routières commerciales, des autobus de transport en commun et scolaire, des flottes routières municipales et gouvernementales, des machineries lourdes, des automobiles et camionnettes et des bateaux.

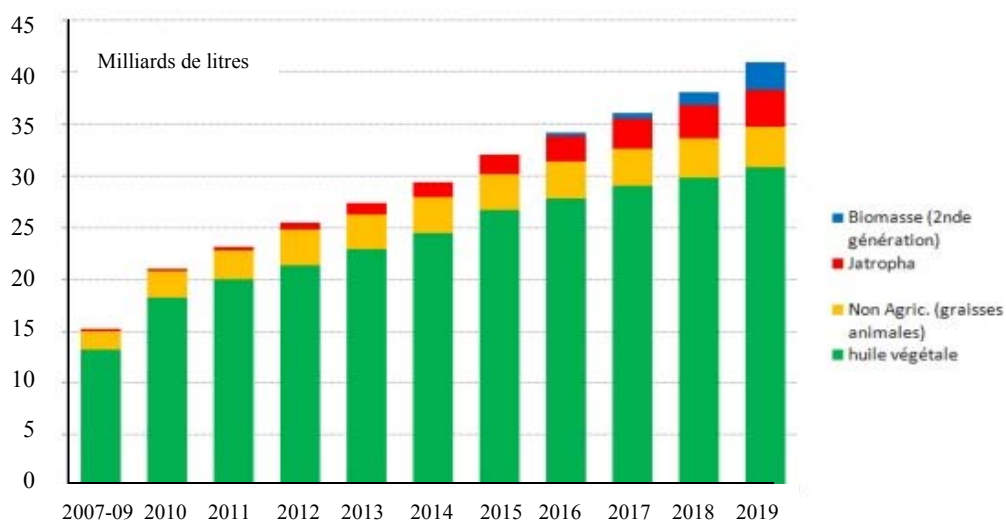



Figure 1-1: Production mondiale de biodiesel à partir d'un produit de base

1.2 Glycérine

Glycérine pure :

La glycérine est un produit transparent, visqueux, incolore, inodore, non toxique et au goût sucré. Elle provient d'une source naturelle ou pétrochimique. Les propriétés chimiques de la glycérine pure ou brute (Tableau 1-1) se caractérisent par une densité de 1.26 g/ml, un point de fusion de 17,9 °C (sous 1 bar) et un point d'ébullition de 290 °C. La glycérine pure est obtenue par purification de la glycérine brute. La différence entre la glycérine brute et la glycérine pure est présentée dans la figure 1-2.

Tableau 1-1: Propriétés chimiques et physiques de la glycérine

| | |
|--|---|
| Synonymes | Glycérine, Glycerol, 1, 2, 3-Propanetriol, 1,2,3-Trihydroxypropane |
| Formule moléculaire | $C_3H_5(OH)_3$ |
| Formule structurale |  |
| Poids moléculaire | 92 g/mol |
| Densité | 1.26 g/cm ³ |
| Viscosité dynamique | 1.5 Pa.s (20 °C) |
| Point d'ébullition | 290 °C |
| Point d'éclair | 177 °C |
| Densité de la vapeur (densité d'air=1) | 3.17 |
| Température d'auto-allumage | 393 °C |
| Solubilité | - Miscible dans l'eau, éthanol, acétone - Immiscible dans l'éther et benzène |

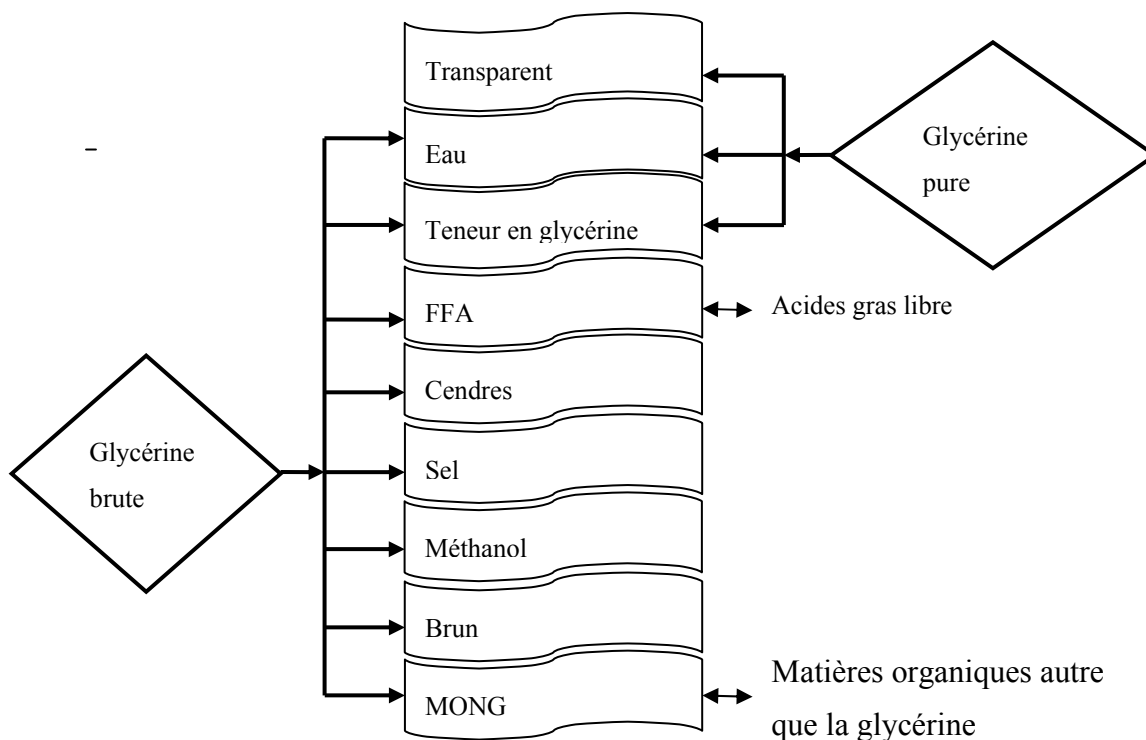
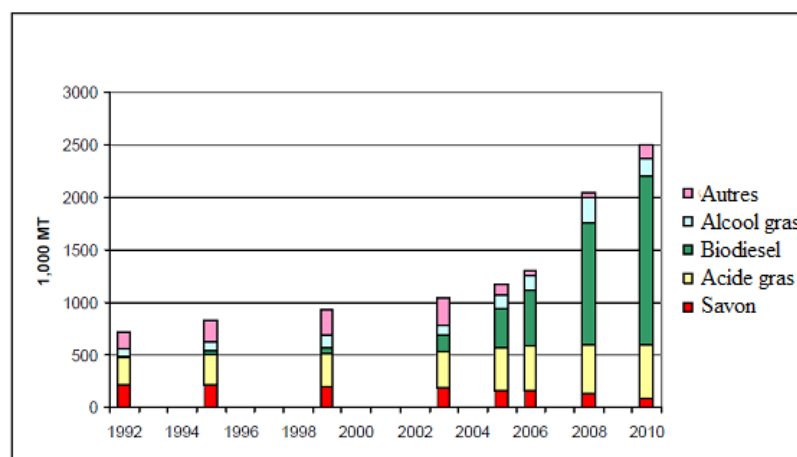


Figure 1-2: Différence entre la glycérine pure et la glycérine brute

La glycérine provient de la réaction de saponification, de la transestérification des huiles animales ou végétales dans la production de biodiesel, de fractionnement de la graisse du lait dans la séparation de l'acide gras de glycérine, de la production de l'alcool gras. La glycérine synthétique est produite à partir du pétrole. La source de la production de la glycérine est présentée à la figure suivante :



Source: SOFIPROTEOL

Figure 1-3: Différente source de la production de la glycérine

La glycérine possède trois groupes hydroxylique à côté de chaque carbone permettant de réagir avec l'hydrogène pour donner de l'eau ou de se détacher facilement lors de la réaction de déshydratation de la glycérine à haute température.

La conversion de la glycérine est la solution la plus efficace. Elle sert à réduire ou d'augmenter la chaîne moléculaire de carbone selon la réaction utilisée (Figure 1-4). Grâce à des catalyseurs spécifiques, le procédé de conversion de la glycérine a été développé rapidement pendant les dernières décennies afin de trouver un débouché à la glycérine. D'après la figure suivante, la glycérine est la source principale de plusieurs produits chimiques.

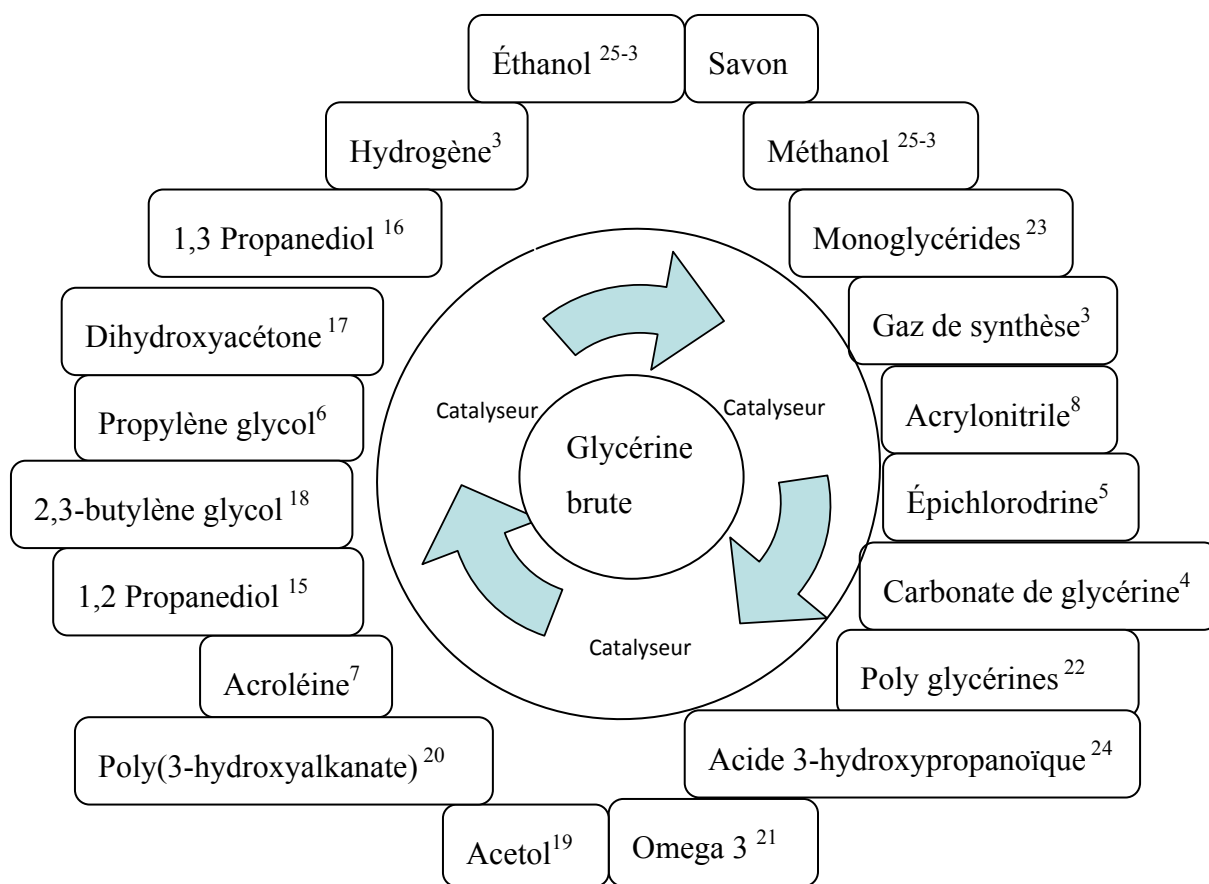


Figure 1-4: Conversion possible de la glycérine

Glycérine brute :

La glycérine brute est un produit contenant des impuretés en suspension. Elle se commercialise selon les exigences demandées par les clients. Il n'y a pas de normes strictes par contre il faut respecter la teneur en glycérine et en eau exigée par les acheteurs. Sa valeur marchande dépend de la teneur en glycérine dans le produit final (glycérine brute). Le tableau suivant montre la composition de la glycérine brute de la compagnie Rothsay Biodiesel.

Tableau 1-2: Spécification de la glycérine brute

| Spécification | Unité | Limite |
|--|-------|--------|
| Glycérine | % | 70-80 |
| Cendres | % | 1 |
| Sel | % | 2 |
| Méthanol | % | 0.7 |
| Eau | % | 10-20 |
| Acide gras libre | % | 1 |
| Matière organique autre que la glycérine | % | 10-14 |
| Densité | g/ml | 1.26 |

Utilisation :

La glycérine est utilisée dans plusieurs produits (Figure 1-5). Son application s'étale sur une large variété de produits, comme : adhésifs, ciments, céramiques, produits de nettoyage, fluides hydrauliques, lubrifiants, vernis, préservation du bois, solvant, substrat de fermentation, édulcorant, plastifiant, antigel.

Aussi, elle est utilisée dans de nombreux domaines : pharmaceutiques, cosmétiques, agro-alimentaires et chimiques.

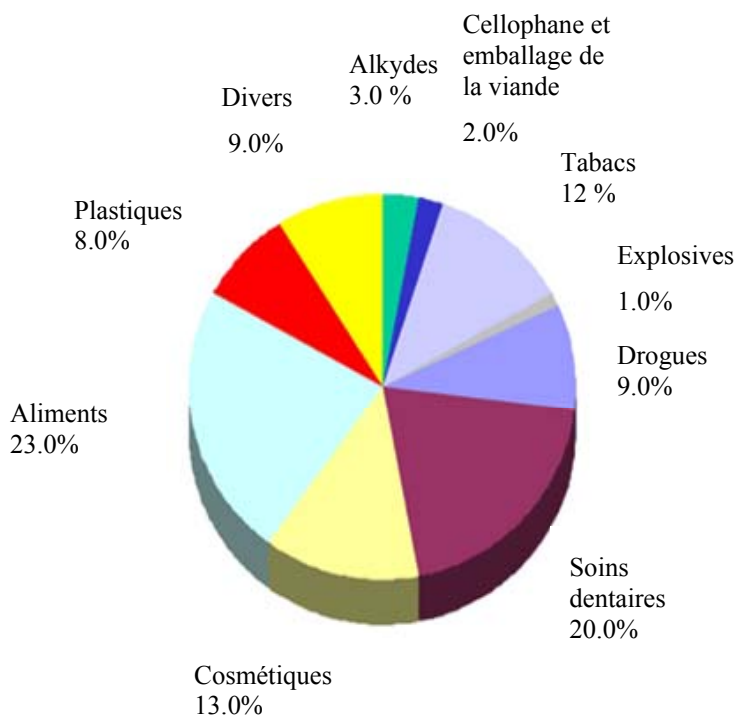



Figure 1-5: Utilisation de la glycérine brute dans plusieurs produits ²⁶

1.3 Acroléine

L'acroléine est une substance chimique composée de trois carbones, six hydrogènes et un oxygène et possède une double liaison entre les deux atomes de carbone. Elle se présente sous forme d'un liquide incolore. Elle fait partie de la famille des aldéhydes alpha insaturés. Elle est instable et extrêmement toxique par inhalation et ingestion. Elle se polymérise facilement à la lumière pour former du disacryl (solide plastique).

L'acroléine rentre dans la formation des acides acryliques ²⁷, méthionine, et glutaraldéhyde et se forme lors des processus de combustion ou de chauffage de la graisse animale ou végétale, lors de la pyrolyse des bois et plastiques, lors du soudage et découpage au chalumeau de matières plastiques. Elle est présentée également dans les gaz d'échappements des moteurs automobiles et dans la fumée de cigarette. Elle est modérément soluble dans l'eau (à raison de 20.6 % en poids à 20 °C) (Tableau 1-3) et totalement solubles dans l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et dans l'acétone.

Tableau1-3: Propriétés chimiques et physiques de l'acroléine

| | |
|--------------------------------------|---|
| Synonymes | Acrylaldéhyde, 2-propenal, aldéhyde acrylique |
| Formule moléculaire | C ₃ H ₄ O |
| Formule structurale |  |
| Poids moléculaire | 56.06 g/mol |
| Pression de vapeur saturante à 20 °C | 29 kPa |
| Densité | 0.841 g/cm ³ |
| Limites d'explosivité dans l'air | 2.8- 31 % volumique |
| Viscosité dynamique à 25 °C | 0.33 cP |
| Point d'ébullition | 52.5 °C |
| Point d'éclair | -26 °C |
| Point de congélation | -87.7 °C |
| Point critique | 51.6 bar, 233 °C |
| Solubilité | - Légèrement miscible dans l'eau à 20 °C, 200 g/L - Totalement miscible dans l'éthanol, les éthers, les hydrocarbures et acétone |

Au cours des dernières années, plusieurs recherches ont connu le jour sur la production de l'acroléine à partir de la glycérine brute ou pure (Tableau 1-4). La plupart des catalyseurs utilisés dans la synthèse de l'acroléine donne une meilleure sélectivité et une meilleure conversion de la glycérine. Il faut noter que la sélectivité varie d'un catalyseur à un autre. Le procédé de conversion de la glycérine a été réalisé soit dans un lit fixe ou lit fluidisé avec l'injection de la solution glycérine-eau sous forme vapeur ou le faire mélanger avec un inerte (argon).

Actuellement des recherches se font pour la conversion de la glycérine et surtout la glycérine brute en acroléine. En testant différents types de catalyseurs, son obtention a été optimisée sur des réacteurs fixes ou fluides.

Tableau 1-4 : Utilisation de différents catalyseurs dans la production de l'acroléine

| Matière première | Catalyseur | S(%) max. | Y(%) max. | X(%) max. | Produit finis |
|------------------|--|-----------|-----------|-----------|---------------|
| Glycérine | $\text{MO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PO}_4$ ²⁸ | 66 | - | 98 | Acroléine |
| | Silice ²⁹ | 58 | - | 90 | |
| | ZSM-5 ³⁰⁻³⁵ | 57.4 | - | 93.7 | |
| | $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ³¹ (zirconium sulfaté) | 42 | - | 49 | |
| | Acide phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) ³² | 76.6 | - | 100 | |
| | Phosphate de fer (FePO_4) ³² | 92.1 | - | 100 | |
| | Césium 12-tungstophosphate($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) ³³ | 98 | - | 100 | |
| | Pyrophosphate de vanadyle (VPO) ³⁴ | 64 | - | 100 | |
| | HY ³⁵ | 78.8 | - | 100 | |
| | Si-Al (silice-alumine) ³⁵ | - | 83 | 100 | |
| | γ -alumine ³⁵ | - | 83 | 100 | |
| | WO_3/ZrO_2 ⁷ | 75 | - | 100 | |
| | Zéolithes ³⁶ | 39 | - | 100 | |
| | Oxyde de niobium (Nb_2O_5) ³⁷ | 51 | - | 92 | |
| | Acide phosphorique (H_3PO_4) ³⁸ , support charbon actif | 84 | - | 87.4 | |
| | H_3PO_4 (support $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ³⁸ | 6.6 | - | 98 | |
| | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ³⁸ | 8.4 | - | 65.3 | |
| | Charbon actif support d'acide silicotungstique ³⁹ | 75.1 | - | 92.6 | |
| | $(\text{WO}_3)_{0.056}(\text{ZrO}_2)_{0.944}$ (tungstate de zirconium) ⁴⁰ | - | 21 | 100 | |

| | | | | | |
|--|--|----|---|-----|--|
| | Oxyde de métal (TiO ₂ -ZrO ₂) ⁴¹ | 52 | - | 100 | |
|--|--|----|---|-----|--|

Utilisation :

L'acroléine est utilisée pour la fabrication de parfums, de matières plastiques et comme réactif dans de nombreuses synthèses organiques.

Elle est utilisée en médecine, dans le traitement des eaux et dans les industries du pétrole principalement comme matière première pour fabriquer l'acide acrylique (pour faire des polymères), pour fabriquer de la méthionine (alimentation animale), de la pyridine, du glutaraldéhyde ou de molécules de chimie fine.

1.4 Caractéristiques des lits fluidisés

1.4.1 Introduction de la technologie

Le procédé du lit fluidisé est une technologie très utilisée industriellement⁴²⁻⁴⁵. Il a été utilisé dans la combustion du charbon réduit en poudre en 1926 par le chimiste Allemand Fritz Winkler. En 1936, le procédé Houdry Process a été développé dans un réacteur à lit fixe pour le craquage du pétrole.

Dans les années 1920, les deux compagnies pétrolières Norme de Jersey («Norme Compagnie pétrolière du New Jersey “), devenue Exxon⁴³⁻⁴⁵ par la suite, et Socony (« Pétrolière Standard Company de New York »), devenue Mobil⁴⁴⁻⁴⁵ se sont développées de manière significative dans la production du pétrole au niveau mondial. Exxon, à son tour, a développé davantage le procédé de craquage catalytique dans un lit fluidisé et Mobil s'est lancé dans la production de différents produits chimiques et catalyseurs.

Dans les années 1980, plusieurs systèmes de gazéification ont été développés et plus précisément la conversion des déchets et du bois en gaz de synthèse. Actuellement, il y a beaucoup de recherches en cours sur la conversion catalytique de la glycérine brute provenant des industries de biodiesel en différents produits.

1.4.2 Principe de fonctionnement

Les paramètres hydrodynamiques influençant le changement dans le lit sont les suivants: la hauteur du lit, la vitesse de fluidisation, la taille des particules, la fréquence des bulles, la répartition de la fraction volumique de solide, le débit d'injection du liquide ou du gaz, la température et la concentration du réactif, ainsi que la viscosité du mélange.

Le gaz, le liquide ou le solide sont injectés dans le réacteur lorsque le catalyseur est en état de fluidisation : la vitesse du gaz de fluidisation est supérieure à la vitesse minimale de fluidisation.

La masse volumique des particules a un effet sur l'hydrodynamique du lit fluidisé, certaines sont plus difficilement fluidisables. Selon Geldart⁴⁶, la taille des particules solides utilisées dans le procédé de fluidisation sont classées dans le diagramme suivant.

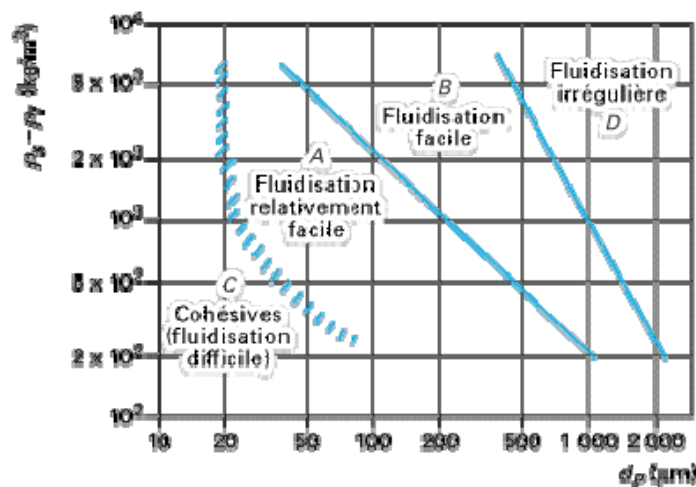


Figure 1-6: Classification des particules selon Geldart

Il y a donc quatre catégories:

- catégorie C : les poudres fines et cohésives, qui présentent des difficultés à la fluidisation
- catégorie A : les particules fines à fluidisation relativement facile
- catégorie B : les particules à fluidisation très facile, comme le sable
- catégorie D : les grosses particules dont la fluidisation nécessite une vitesse relativement importante, avec des bulles d'une forme aplatie et irrégulière

1.4.3 Les différents états d'un lit fluidisé

Durant l'étape de fluidisation, le lit de particules se comporte de différentes manières. Il change sa forme en fonction de la vitesse du fluide. Les trois formes de fluidisation⁴⁷ sont illustrées ci-dessous.

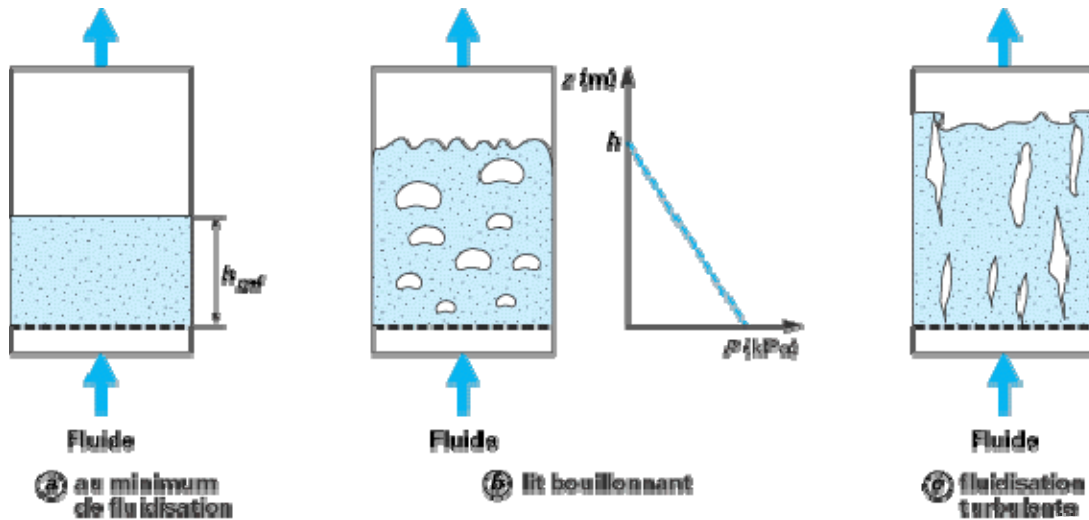


Figure 1-7 : Les trois formes de fluidisation

Le fluide ascendant à travers le lit perturbe les particules dans son ensemble, afin de les bouger de leur place d'origine. Les particules commencent à se fluidiser dès que la vitesse du fluide atteint la vitesse de la fluidisation U_{mf} : transition entre l'état fixe et l'état fluidisé du lit de particules (Figure 1-7, a). En augmentant légèrement la vitesse d'entrée du gaz, les particules deviennent indépendantes les unes des autres. Elles s'entraînent du bas vers le haut, créant ainsi des bulles du gaz dans le lit qui grossissent et s'élèvent à la surface, avec une vitesse de bullage U . Cet état correspond à la fluidisation bouillonnante (Figure 1-7, b).

En augmentant encore la vitesse du gaz, les bulles commencent à se déformer et tendent à sortir du lit. Dans cet état, l'agitation des particules est beaucoup plus forte. On atteint alors l'état de fluidisation turbulente (Figure 1-7, c).

CHAPITRE 2 : EXPÉRIMENTATION

2.1 Catalyseurs utilisés dans le procédé

2.1.1 Zirconium de tungstate

Nous avons reçu un catalyseur préparé par Arkema,

2.1.2 Phosphate de fer: FePO_4

Préparation en laboratoire

Dans un bécher de 1 L, on met 500 mL d'eau et on lance l'agitation. Ensuite, on dissout 150g de nitrate ferrique ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dans l'eau, auquel on ajoute 40.5g de nitrate cérique ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Une fois toutes les particules dissoutes dans la solution, on stabilise la température autour de 20 °C et on ajoute tranquillement 60g d'acide phosphorique (H_3PO_4) à 85%. La solution devient acide. Pour augmenter le pH, on ajoute tranquillement 177 g d'une solution d'ammoniac (NH_3) à 20%. Après avoir ajouté 80g, l'agitation s'avère très difficile, mais quand on ajoute la quantité restante, elle devient facile. Avant l'étape de séchage, on ajoute 200 ml d'une solution SiO_2 Ludox AS 40. Dans cette étape, on note la formation de deux phases liquide-solide. On place le tout dans un four, toute la nuit, à 120 °C. Dans un lit fluidisé ou un four à haute température, on calcine le produit à 500 °C avec un débit d'air de 30 mL/min. Enfin, on concasse le produit récupéré et le tamise pour son utilisation.

2.2 Procédé de production de l'acroléine

Le procédé de production de l'acroléine (Figure 2-1) est composé d'une unité centrale (réacteur) et d'unités latérales comme la pompe d'injection du liquide, les bouteilles de gaz utilisées pour la fluidisation et les deux barboteurs de gaz. Chaque barboteur, contenant 100 mL d'eau distillée, est placé dans la glace afin de condenser la vapeur dès sa production. Le premier barboteur sert à condenser le maximum de vapeur sortant du réacteur et le second à capturer les traces de vapeur restantes par l'eau froide. Le gaz sortant du second barboteur est alors acheminé vers un spectromètre de masse, et le liquide des deux barboteurs est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

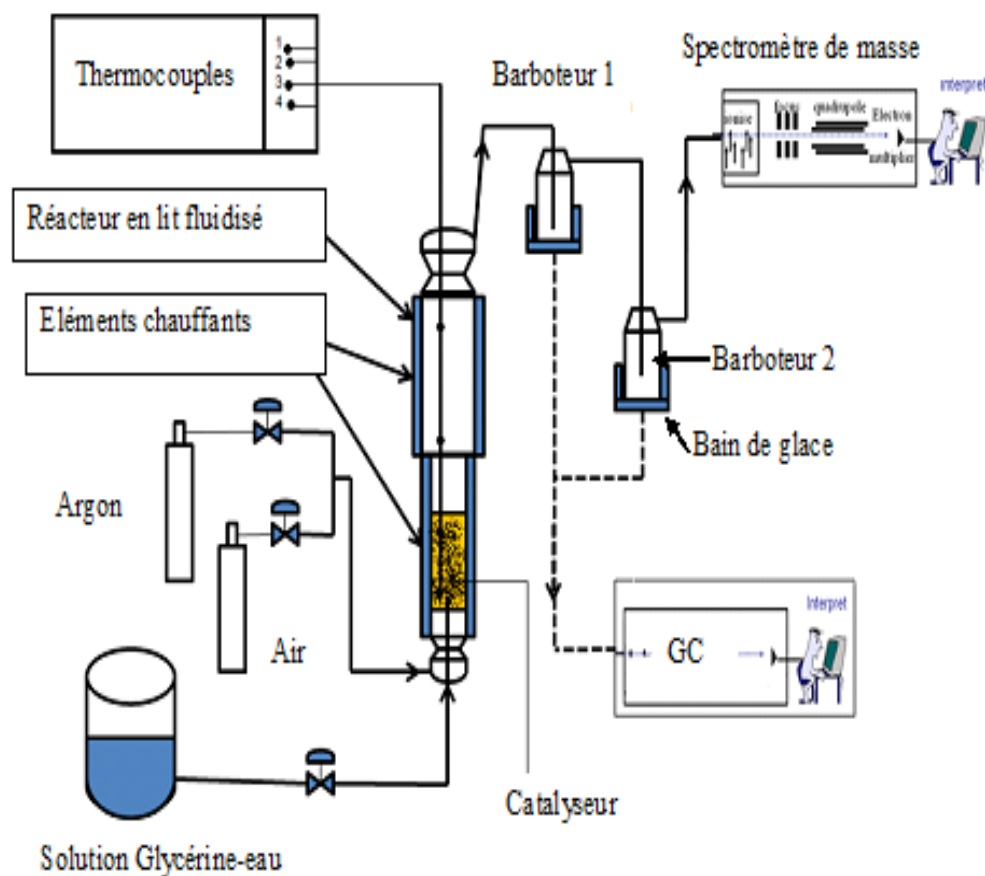


Figure 2-1: Schéma de procédé de la production de l'acroléine

Le réacteur à lit fluidisé est un équipement permettant de convertir la glycérine en acroléine à travers un type de catalyseur bien choisi. Le catalyseur est introduit dans le lit et repose sur un distributeur en céramique des pores de 20 microns placé à 5 cm du fond du réacteur (Figure 2-2). Ce distributeur diffuse le gaz de fluidisation à travers les pores, permettant ainsi de fluidiser uniformément le catalyseur dans le lit.

Les températures dans le réacteur sont contrôlées par des éléments chauffants placés autour. L'injection de liquide se fait à travers un tube de 1/8 de pouce placé au fond du lit et passant au milieu du distributeur. Pour avoir une vaporisation totale du liquide au fond du réacteur, l'injection se fait à une distance de 2 à 3 cm au dessus du distributeur en céramique (Figure 2-2).

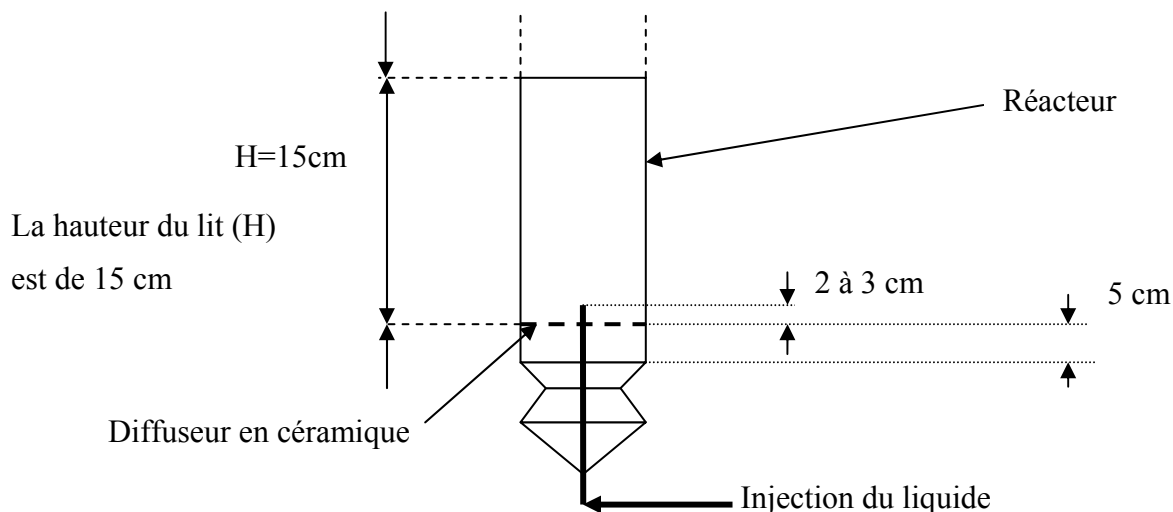


Figure 2-2 : méthode d'injection du liquide dans le lit

2.3 Principe de fonctionnement

Après avoir nettoyé et installé le réacteur, le catalyseur est introduit dans le lit et retenu par le distributeur placé au fond. La vérification des fuites de gaz ou de vapeur au niveau de chaque connexion est très importante, afin de s'assurer que le débit de gaz inerte (argon) à l'entrée et à la sortie soit le même, et surtout afin de s'assurer que des vapeurs nocives ou explosives ne puissent mettre la sécurité des opérateurs ou cooccupants du laboratoire en péril.

On chauffe le lit et on attend que la température se stabilise. On alimente le gaz de fluidisation (dans notre cas, on utilise l'argon) et on attend que la température soit stable. Avant d'injecter le liquide, il faut s'assurer qu'il n'y a pas de bulles d'air dans le tuyau d'injection. Pour ce faire, il faut laisser couler le liquide dans un bécher pour les éliminer. Ensuite on connecte le tuyau au réacteur et on démarre la pompe. Le débit d'injection maximum est de 10 mL/min; donc, un débit de 0.5 mL/min est suffisant au début du procédé pour ne pas avoir d'accumulation de liquide au fond du réacteur, ce qui mène à une évaporation partielle de la solution injectée. Dès que la solution arrive au fond du réacteur, elle doit s'évaporer complètement et passer à travers le catalyseur pour donner lieu à la réaction catalytique du mélange réactionnelle.

La vapeur sortante doit passer à travers le premier barboteur rempli de 100 mL d'eau et entouré de glace, afin de favoriser la condensation rapide de l'acroléine, de l'eau, de l'acide acrylique et de la glycérine. Le reste sera capturé par le deuxième barboteur, lui aussi rempli de 100 ml d'eau et entouré de glace.

Le gaz issue des barboteurs est acheminé vers le spectromètre de masse afin d'en évaluer la composition en monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO₂), argon, oxygène (O₂), eau (H₂O) et hydrogène (H₂). Le liquide accumulé dans les barboteurs est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

a. Avantages du lit fluidisé

Le réacteur en lit fluidisé est une nouvelle technologie utilisée pour la conversion de la glycérine en acroléine. Les avantages sont :

- Possibilité d'évaporer un liquide à haute température.
- Réduction de décomposition du réactant.
- Utile pour d'autres produits, comme la conversion de la glycérine en méthanol. hydrogène, propylène glycol ou gaz de synthèse.
- Opération possible jusqu'à 1000 °C .
- Installation facile.
- Nettoyage et changement du catalyseur facile.
- Réaction rapide et efficace.

b. Désavantage

- Le mode d'injection est loin d'être résolu, car sa détermination varie en fonction du type de catalyseur, du type de liquide injecté et de son emplacement dans le lit.
- Conditions hydrodynamiques difficiles à contrôler

2.4 Types de réacteurs utilisés

Pour produire de l'acroléine, nous avons utilisé deux types de réacteurs : réacteur métallique et réacteur en quartz.

2.4.1 Réacteur métallique

Description

Il est métallique, placé dans un bain de sable (Figure 2-3).

La température d'opération maximale est de 537°C . Il est chauffé par trois éléments.

Le premier élément sert à chauffer le bain de sable et par la suite à chauffer le fond du réacteur. Les deux autres sont placés autour du réacteur.

Les thermocouples et le tube d'injection sont introduits à l'intérieur du réacteur du haut vers le bas et l'injection se fait à 5 cm du fond du réacteur (réacteur métallique).

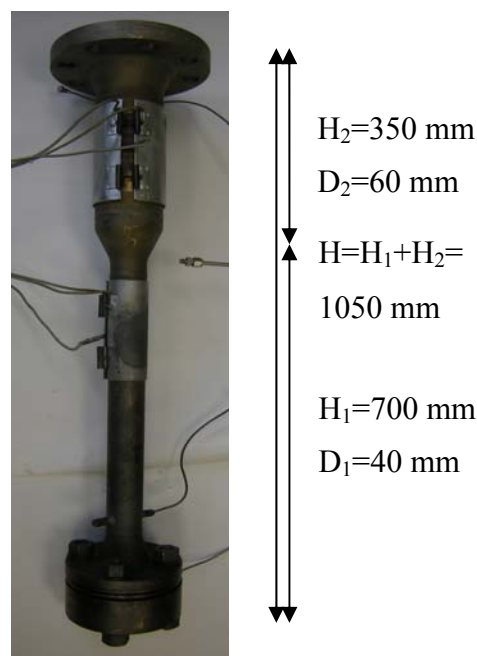


Figure 2-3: Réacteur métallique utilisé dans le procédé

Caractéristiques techniques

Diamètres du réacteur (D): $D_1=40\text{ mm}$ et $D_2=60\text{ mm}$

Longueurs du réacteur (H): $H_1=700\text{ mm}$ et $H_2=350\text{ mm}$

Volume: 1.9 litres

Diamètre des pores du distributeur de gaz (distributeur en céramique) : 20 microns

Matériau : 316 SS

Pression: 13.6 bar

Température: jusqu'au 537 °C

Débit d'injection du liquide: max. 10 mL/min

Débit d'alimentation de gaz : max. 2000 mL/min

Nombre de connections: 4 (injection de liquide, alimentation de gaz, récupération de gaz ou de liquide, emplacement des thermocouples)

2.4.2 Réacteur en Quartz

Description

Le réacteur en quartz est équipé d'éléments chauffants et d'un distributeur en céramique placé à 5 cm du fond du réacteur, afin de retenir le catalyseur et d'avoir une diffusion uniforme du gaz (Figure 2-4). Il permet au moyen d'un flux de gaz ascendant de porter la vapeur générée du liquide injecté. Cet effet est renforcé par la fluidisation du catalyseur dans le lit. On obtient, de cette manière, un mélange intense de gaz et de produit, permettant d'atteindre un transfert de chaleur élevé.

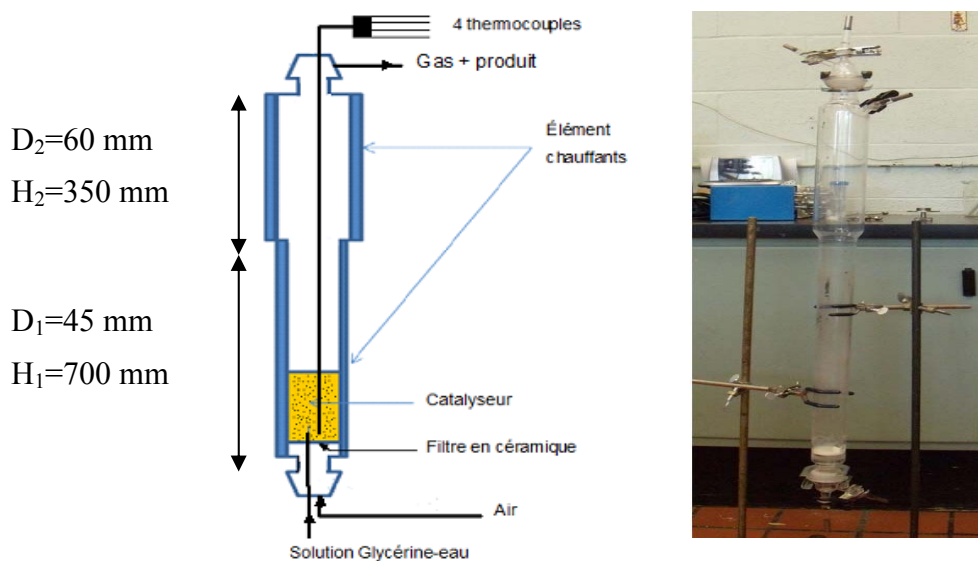


Figure 2-4 : Formes représentatives du réacteur en Quartz

Caractéristiques techniques:

Diamètres du réacteur (D): $D_1=45$ mm et $D_2=60$ mm

Longueurs du tube (H): $H_1=700$ mm et $H_2=350$ mm

Volume: 2,1 litres

Matériau: en Quartz

Pression: 1 atm

Température: jusqu'au 1000 °C

Débit d'injection du liquide: max. 10 mL/min

Débit d'alimentation du gaz : max. 2000 mL/min

Diamètre des pores du distributeur de gaz (distributeur en céramique) (Figure 2-5): 15 microns

Raccord de connections (Figure 2-6) : verre en pyrex et en quartz d'une longueur de 5 cm et de diamètre de 0.25 cm

Nombre de connections: 4



Figure 2-5: Emplacement du distributeur en céramique dans le tube avec un trou au milieu par lequel passe le tube d'injection du liquide.



Figure 2-6: Lignes d'injection du liquide et du gaz au fond du réacteur

2.5 Barboteurs

Les barboteurs sont des récipients contenant de l'eau distillée à travers laquelle passe le gaz (Figure 2-7). Ils servent principalement à piéger les vapeurs. Chaque barboteur est plongé dans un bain de glace. Ils ont été déterminés comme étant suffisant afin de recueillir des vapeurs issues du réacteur.



Figure 2-7: Photo du type de barboteur utilisé dans le procédé

2.6 Chromatographie en phase gazeuse (GC)

2.6.1 Objectifs

Notre objectif est d'analyser le liquide (glycérine, acroléine et acide acrylique) et le gaz (monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, oxygène et hydrogène et azote) à la sortie du procédé.

Pour cela, nous avons développé deux méthodes d'analyse, une pour le liquide et l'autre pour le mélange gazeux.

2.6.2 Méthode d'analyse

La chromatographie en phase gazeuse (GC) utilisée, comprend deux détecteurs : TCD et FID. Le premier sert à analyser le gaz et le deuxième à analyser le liquide. La colonne est connectée sur les deux détecteurs et lors de l'injection du gaz ou du liquide, il faut utiliser soit la méthode pour analyser le liquide ou la méthode pour analyser le gaz.

2.6.2.1 Méthode d'analyse de gaz :

a. Conditions d'opération :

Les paramètres d'opération de GC pour l'analyse de gaz sont les suivants:

- Type de chromatographe : CP3800

- Nature de la colonne : Fused Silica
- Nature de la phase stationnaire : CP-molsieve 5Å (25m) et CP-PoraBond Q (25m)
- Diamètre interne : 0.53 mm
- Diamètre externe : 0.70 mm
- Épaisseur du film : 10 µm

Injecteur:

- Injection : mode split/splitless
- Température : 220°C, Volume d'injection : 1µL
- Seringue utilisée dans cette méthode : 5µL

Colonne:

- Gradient de la température

Tableau 2-1: Variation du gradient de la température dans le temps

| °C/min | Température (°C) | Temps (min) | Temps total (min) |
|--------|------------------|-------------|-------------------|
| 0 | 45 | 60 | 60 |
| | | | 60 |

- Temps de stabilisation : 0.5 min
- Gaz vecteur: Hélium
- Débit du gaz dans la colonne : 5mL/min
- Pression initiale dans la colonne : 0.1 psi à débit constant
- Débit initial dans la colonne : 10 mL/min

Four :

- Température du four : 45 °C

Détecteur :

- Type de détecteur: TCD
- Température de TCD: 100 °C

Intégration : Logiciel Galaxie

b. Méthode d'injection du gaz :

Un volume d'environ 5L est recueilli en sortie du train de barboteurs au moyen d'un sac de type Tedlar© (Figure 2-8). Au moment de faire l'analyse, le sac est monté sur une boucle d'échantillonnage et le gaz est aspiré au moyen d'un vide de 20 kPa (pression négative) et une température ambiante.



Figure 2-8: Photo du sac Tedlar© utilisé dans l'analyse des gaz

2.6.2.2 Méthode d'analyse du liquide :

Pour le développement de la méthode d'analyse des produits de la réaction, il faut déterminer la température initiale et la température finale, ainsi que la température d'opération du four et de la colonne. De plus, il faut ajuster les débits de gaz utilisé dans la colonne, tels que l'hélium, l'hydrogène et l'air comprimé. Les températures initiale et finale sont basées sur la température d'ébullition des produits, car lors de l'injection, le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée de la colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur). Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres. Le gradient de la température s'avère essentiel pour avoir une bonne séparation des pics des produits.

a. Conditions opératoires :

- Type de chromatographe : CP3800
- Nature de la colonne : Fused Silica
- Nature de la phase stationnaire : CP-PoraBond Q
- Longueur : 25m
- Diamètre interne : 0.53mm

- Diamètre externe : 0.70 mm
- Épaisseur du film : 10 μm

Injecteur:

- Injection : mode split/splitless
- Température : 250°C, Volume d'injection : 1 μL
- Seringue utilisé dans cette méthode : 5 μL

Colonne:

- Gradient de la température

Tableau 2-2: Variation du gradient de la température dans le temps

| °C/min | Température (°C) | Temps (min) | Temps total (min) |
|--------|------------------|-------------|-------------------|
| 0 | 60 | 1 | 1 |
| 10 | 150 | 3 | 13 |
| 15 | 250 | 6 | 25.67 |
| | | | 25.67 |

- Temps de stabilisation : 0.5 min
- Gaz vecteur: Hélium
- Débit du gaz dans la colonne : 25mL/min
- Pression initial dans la colonne : 0.1 psi à débit constant
- Débit initial dans la colonne : 10 mL/min

Détecteur :

- Type de détecteur: FID
- Température de FID : 300 °C

Intégration : Logiciel Galaxie

b. Préparation de la solution :

Avant de faire les analyses de calibration, il faut faire la dilution de chaque produit visé dans l'eau et ensuite préparer les cinq standards. On sait que l'acroléine est un produit volatile et toxique, donc, sa préparation se fait en diluant une petite quantité d'acroléine dans l'eau (Tableau 2-3) pour l'empêcher de s'évaporer rapidement. A noter que toutes les solutions sont préparées sous la hotte et pesées à l'aide d'une balance d'une précision de 0.0001 g.

Tableau 2-3: Préparation de la solution des produits de calibration

| Produits | Densité | Pureté(%) | Masse (g) | Masse d'eau (g) | Masse totale (g) |
|-----------------|---------|-----------|-----------|-----------------|------------------|
| Glycérine | 1.261 | 99.5 | 5.0593 | 46.835 | 51.8943 |
| Acide acrylique | 1.051 | 99 | 1.9093 | 49.3964 | 51.3057 |
| Acroléine | 0.839 | 90 | 0.4917 | 47.5782 | 48.0699 |

Après avoir préparé les solutions des produits, on prépare les cinq standards de calibration, un à la fois. On commence avec la quantité minimale où l'on verra le pic apparaître au GC et on monte graduellement jusqu'à atteindre la quantité maximale. Dans une Vial de 10 mL, on pèse la quantité de chaque standard (Tableau 2-4) et on complète avec de l'eau.

Tableau 2-4: Préparation des cinq standards utilisés dans la calibration

| Produits | masse des standards (g) | | | | |
|-----------------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | Standard 1 | Standard 2 | Standard 3 | Standard 4 | Standard 5 |
| Glycérine | 0.241 | 0.4817 | 0.9986 | 1.7101 | 2.5126 |
| Acide acrylique | 1.0554 | 1.556 | 2.0387 | 2.4563 | 2.8345 |
| Acroléine | 0.1709 | 0.3243 | 0.796 | 1.6019 | 2.5016 |

c. Préparation de l'échantillon :

Lors de l'obtention d'un échantillon, le volume idéal pour faire les analyses au GC est de 1 mL, et après, on met le tout dans une Vial de 10 mL pour faire une dilution de 1 :10. Cette dernière permettra d'éviter de saturer la colonne ou d'encrasser l'injecteur avec les produits contaminés. Ensuite, à l'aide d'une seringue de 5 μ L, on injecte 1 μ L dans le GC. On fait deux analyses sur le même échantillon pour vérifier la reproductibilité.

d. Calibration et reproductibilité :

La technique de calibration utilisée est avec un standard externe. De cette manière, la variance est réduite de moitié. Afin de s'assurer que les résultats reflètent la réalité, deux analyses sont faites pour le même échantillon. En utilisant cette méthode, les coefficients de corrélation des courbes sont très élevés, c'est-à-dire $R^2 > 0.99$.

Courbe de calibration de l'acroléine :

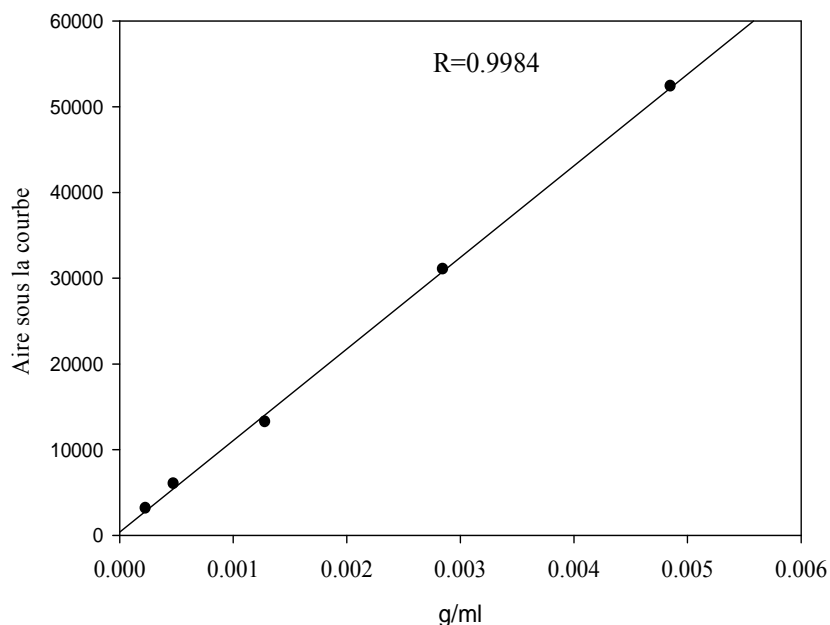


Figure 2-9: Courbe de calibration de l'acroléine

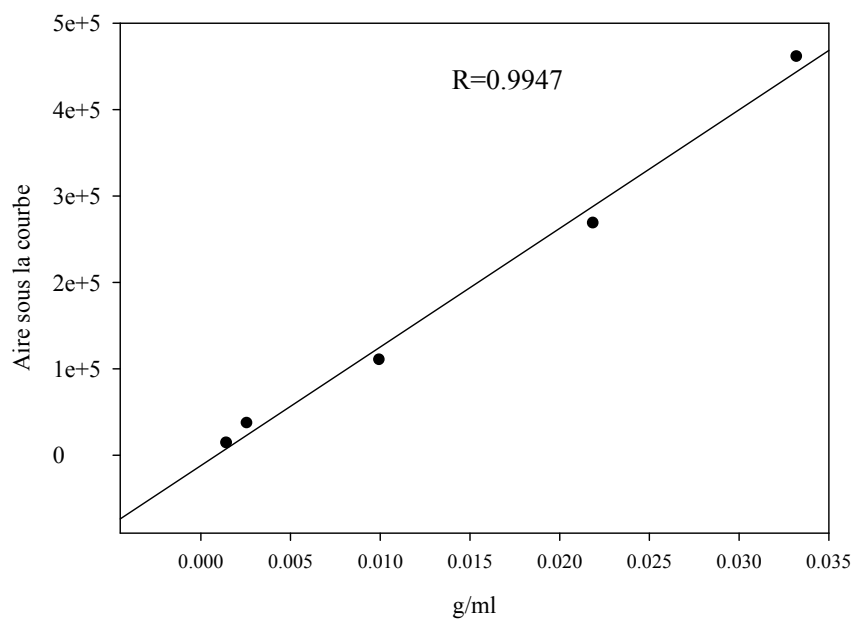
Courbe de calibration de la glycérine :

Figure 2-10: Courbe de calibration de la glycérine

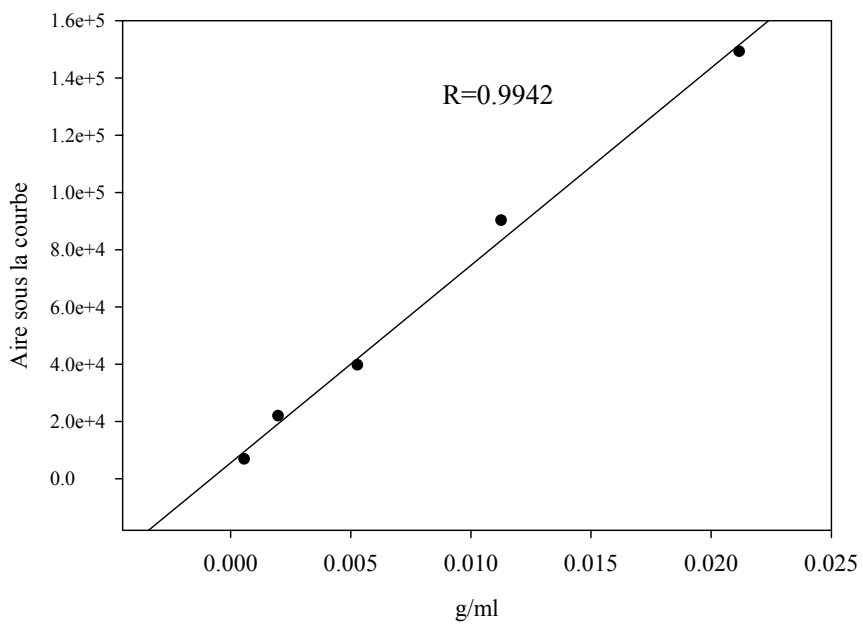
Courbe de calibration de l'acide acrylique :

Figure 2-11: Courbe de calibration de l'acide acrylique

2.7 Spectromètre de masse

Dans le spectromètre de masse, nous analysons tout le gaz sortant du procédé de production de l'acroléine. Il sera acheminé à travers la colonne de spectromètre de masse. Les résultats des analyses seront affichés directement sur l'écran et analysés manuellement par la suite.

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS

3.1 Détermination du mode d'injection

L'injection du liquide dans le réacteur pourrait avoir un effet majeur sur la production de l'acroléine. Une bonne vaporisation dans le lit permet au liquide de réagir rapidement dans la zone de réaction. Pour déterminer le type d'injection dans le lit, il faut d'abord calculer l'orifice pour l'injection de liquide.

La pression à laquelle la ligne d'injection se bloque est de 200 psi (équivalente à 14.06 kg/cm^2). Le débit d'injection de la solution est de $0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ (maximum $10 \text{ cm}^3/\text{min}$) et le diamètre du tube utilisé est de 3.175 mm. Lors de la détermination du mode d'injection de la solution dans le lit, nous avons constaté que la ligne commence à se bloquer dès que le diamètre du tube est inférieur à $620 \text{ }\mu\text{m}$, car les particules du catalyseur bouchent le tube d'injection empêchant le liquide de passer au travers.

Nous avons rencontré des difficultés avec ce mode d'injection. Nous avons donc décidé d'utiliser le tube tel quel afin de faciliter l'évaporation de la solution glycérine-eau dans le lit.

À une température d'opération de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et un diamètre de tube d'injection de $620 \text{ }\mu\text{m}$, nous avons constaté que la glycérine est la cause principale du blocage du tube et par la suite les particules. Car, lors de l'évaporation de la glycérine, le carbone généré de cette dernière peut facilement bloquer la buse d'injection.

Pour réussir à vaporiser la solution dans le lit, il faut évaporer la solution avant son contact avec les particules, soit augmenter le débit à l'entrée du liquide (plus que 10 ml/min), ou alors choisir un bon catalyseur capable de rester stables tout au long du procédé.

3.2 Test de stabilité de la glycérine - sans catalyseur

3.2.1 Procédé :

Après avoir préparé la solution de glycérine, il faut essayer différents débits d'injections à chaque température d'évaporation pour s'assurer que la glycérine à la sortie du réacteur sans catalyseur reste la même qu'à l'entrée. S'il ne change pas, on note cette température et on passe à l'étape suivante. Nous allons déterminer la température à laquelle la glycérine s'évapore complètement sans altérer sa qualité dans le réacteur.

La solution de glycérine doit être injectée au fond du réacteur et doit se transformer en vapeur, pour empêcher le liquide de se coller à la paroi du réacteur ou sur les particules et par la suite, de se carboniser. Il faut éviter d'injecter trop de liquide, car il peut affecter la température d'opération et engendrer une accumulation de liquide au fond du réacteur.

Pour éviter l'accumulation du liquide et la chute de température dans le réacteur, il faut créer un équilibre entre les paramètres d'opération, le débit et la température au fond du réacteur.

3.2.2 Effet de la température sur la qualité du produit récupéré

La solution de glycérine s'altère facilement à haute température. Lorsque la température à l'intérieur du réacteur dépasse sans catalyseur la température d'ébullition de la glycérine et quand le débit d'injection de la solution glycérine-eau est de 0.5 mL/min, le produit sortant a une odeur de sucre brûlé et une couleur jaunâtre (Figure 3-1). On peut dire qu'à partir de l'état liquide –gaz, le produit passe par plusieurs zones de chaleur, le forçant à changer ses propriétés chimiques. Nous avons observé ce changement uniquement dans le réacteur métallique et non dans le réacteur en quartz.



Figure 3-1: Comparaison entre la solution d'entrée et la solution de sortie lors de l'évaporation à haute température de la glycérine

3.2.3 Effet du mode d'injection sur l'évaporation et sur la qualité du produit final

Il est très important de vaporiser la solution de glycérine dans le réacteur car elle facilite la réaction catalytique de commencer à se former dès son arrivée dans la zone de réaction et

empêche d'avoir un contact direct du liquide avec les parois du réacteur et de créer des accumulations de liquide dans le lit (Figure 3-2). Une mauvaise injection provoque une évaporation incomplète du mélange réactionnel: évaporation de l'eau et ensuite évaporation partielle de la glycérine. Si on augmente la température du réacteur, le mélange réactionnel va s'évaporer créant un dépôt noir au fond du réacteur (Figure 3-3). Dans notre cas, le diamètre de la conduite utilisée à l'entrée est de 1/8 po et le diamètre de l'orifice de sortie de liquide est de 620 μm .

On ne peut donc pas pulvériser le produit dans le lit, car le débit maximum utilisé (10 ml/min) est faible par rapport à l'orifice de la conduite d'injection utilisée. Donc, il faut augmenter le diamètre du tube ou le débit d'injection afin de pulvériser facilement le liquide dans le lit.



Figure 3-2: Différence entre la solution glycérine-eau et le produit accumulé au fond du réacteur



Figure 3-3: Dépôt noir au fond du réacteur

3.2.4 Effet du débit sur la température d'évaporation de la glycérine

Le débit d'injection idéal pour que la solution glycérine-eau s'évapore adéquatement dans le réacteur sans catalyseur est de 0.5 mL/min à des températures entre 280 et 350 °C. Lorsqu'on augmente le débit d'injection et on garde la température d'opération constante, le liquide s'accumule au fond du réacteur et minimise l'évaporation de la glycérine dans le lit (Figure 3-4).

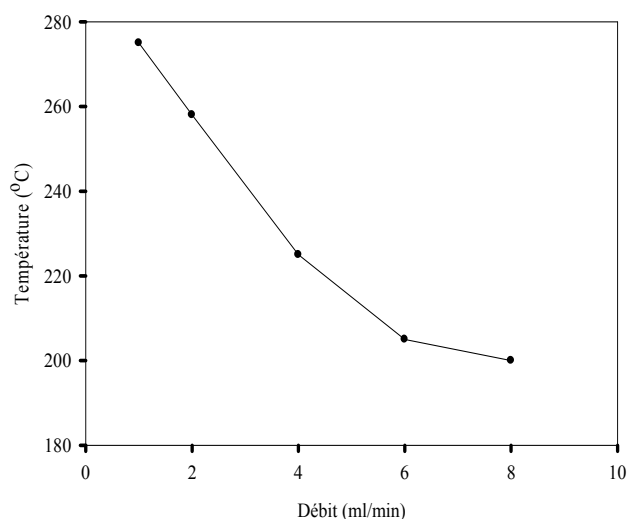


Figure 3-4: Variation de la température au fond du réacteur en fonction du débit d'injection

3.3 Procédés de production de l'acroléine

3.3.1 Identification des changements d'états dans le procédé

Pour que le bilan molaire se face adéquatement, l'identification de chaque changement d'état dans le procédé est très importante, car, elle permet d'identifier la phase de chaque état dans lequel le nombre de mole reste stable.

L'identification de chaque zone est illustrée à la figure 3-5.

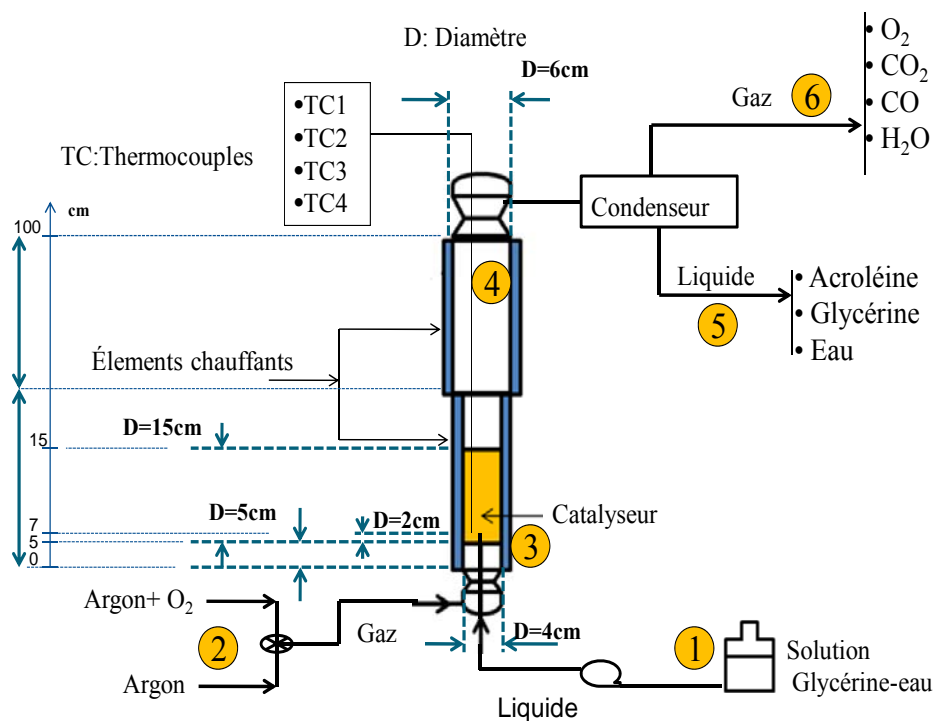


Figure 3-5: Schéma de procédé de la production de l'acroléine

Tableau 3-1: Identification de chaque zone dans le procédé de conversion de la glycérine

| Zone | État |
|------|------------------|
| 1 | Liquide |
| 2 | gaz |
| 3 | Liquide + vapeur |
| 4 | Vapeur |
| 5 | Liquide |
| 6 | Gaz |

3.3.2 Bilan molaire

La formule générale du bilan molaire s'écrit comme suit :

$$\text{Entrée} - \text{Sortie} + \text{Génération} = \text{Accumulation}$$

$$F_{10} - F_1 + \int_0^V r_1 dV = \frac{dN_1}{dt}$$

Dans le réacteur en lit fluidisé, la glycérine est le réactant principal. Elle sera injectée au fond du réacteur, à une température bien déterminée, pour qu'elle s'évapore dès son contact avec le catalyseur qui se trouve dans le lit. Le catalyseur est fluidisé avec de l'argon, afin de permettre à la glycérine vapeur de se faufiler entre les particules du catalyseur et faciliter la réaction voulue. Le liquide récupéré, à la sortie du réacteur est composé de plusieurs produits chimiques. L'oxygène est injecté en même temps que la glycérine, entraînant la formation d'acroléine, de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone, d'eau et d'autres produits indésirables. Dans nos bilans, nous nous limitons à l'acroléine, au monoxyde de carbone, au dioxyde de carbone et à l'eau.

La figure suivant montre les réactifs et les produits principaux dans le lit:

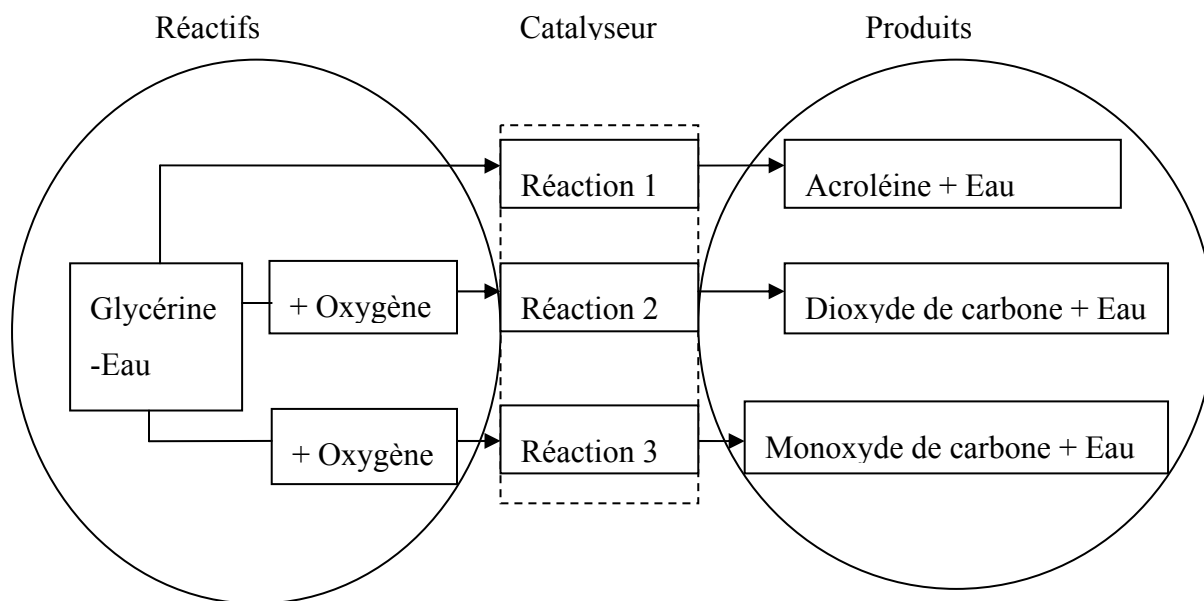
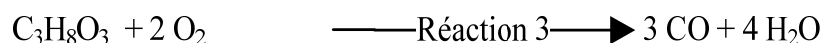


Figure 3-6: Produits principaux de la conversion de la glycérine

La variation de la température dans le lit et dans le réacteur favorise la formation d'autres produits inconnus et indésirables qui perturbent la conversion et la selectivité des produits visés (Figure 3-6). Le bilan molaire est un moyen efficace de connaître l'influence de chaque paramètre sur la réaction. Il aide à déterminer la quantité qui a réagi lors de la réaction. La température d'opération doit rester stable dans le lit, pour que la réaction mène aux produits souhaités en empêchant la formation des produits indésirables qui nuisent à l'optimisation de la production de l'acroléine.

Les expériences effectuées sur le réacteur, seront utilisées afin de déterminer le bilan molaire des composés à l'entrée et à la sortie du réacteur. Selon la figure 3-6, nous avons divisé le réacteur en plusieurs parties afin de déterminer facilement l'état des produits tout au long du procédé.

Les réactions possibles sont les suivantes :



Pour faciliter l'établissement des bilans, nous représentons les produits chimiques par les lettres suivantes :

A: Glycérine, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

B : Oxygène, O_2

C: Acroléine, $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$

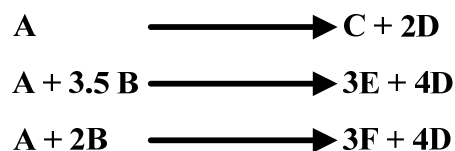
D : Eau, H_2O

E : Dioxyde de carbone, CO_2

F : Monoxyde de carbone, CO

I : Argon, Ar

Les réactions s'écrivent comme suit :



Le tableau suivant montre clairement la variation des produits dans le réacteur.

Tableau 3-2: États de régime permanent dans le lit

| Produits | État initial | État de réaction | État final (ce qui reste après les réactions) |
|----------|--------------|-------------------------------------|---|
| A | F_{AO} | $-F_{AO} X$ | $F_{AO} (1-X)$ |
| B | F_{BO} | $-3.5 F_{AO} X S_E - 2F_{AO} X S_F$ | $F_{BO} - 3.5 F_{AO} X S_E - 2 F_{AO} X S_F$ |
| C | 0 | $S_C F_{AO} X$ | $S_C F_{AO} X$ |
| D | F_{DO} | $(2S_C+4S_E+4S_F) F_{AO} X$ | $F_{DO}+(2S_C+4S_E+4S_F) F_{AO} X$ |
| E | 0 | $3S_E F_{AO} X$ | $3S_E F_{AO} X$ |
| F | 0 | $3S_F F_{AO} X$ | $3S_F F_{AO} X$ |
| I | F_{IO} | F_{IO} | F_{IO} |

Les données du projet de recherche sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 3-3: Données du projet de recherche

| masse molaire | | | | | | Masse | $D_{\text{diamètre}}$ | |
|---------------|-------|----------------|-------|-----------------|-----------|------------|-----------------------|--------------------|
| Eau | Gly. | O ₂ | Ar | acide acrylique | acroléine | catalyseur | Réacteur métallique | Réacteur en quartz |
| g/mol | g/mol | g/mol | g/mol | g/mol | g/mol | g | cm | cm |
| 18 | 92 | 32 | 40 | 72 | 56 | 150 | 4 | 4.5 |

Avec les conditions suivantes :

- Toutes les expériences sont réalisées avec l'utilisation de deux types de gaz : l'argon pur et le mélange; composé de 21% volumique d'oxygène dans l'argon.
- La température et la pression dans la salle d'opération sont respectivement de 23.5 °C et de 0.98 bar.
- Le débit d'injection de la solution glycérine-eau est de 0.5 mL/min.
- Le pourcentage massique de la solution de glycérine utilisée dans ce cas est de 20%.
- Le débit de gaz utilisé varie de 400-1200mL/min pour l'argon et de 0-400 mL/min pour le mélange; composé de 21% volumique d'oxygène dans l'argon.

3.3.3 Conversion

Durant le procédé de déshydratation de la glycérine, celle-ci s'évapore en partie ou en totalité afin de produire l'acroléine. La conversion permet de calculer la quantité de glycérine qui réagit durant la réaction de déshydratation et sa quantité initiale de la glycérine. Elle s'exprime en termes de moles:

$$X = \frac{\text{moles qui ont réagi}}{\text{moles initiales}} \times 100$$

En faisant le bilan molaire entre la quantité injectée et la quantité consommée de glycérine, le nombre de moles initiales par unité de temps sera déterminé selon l'équation suivante :

$$F_{\text{glycérine}(0)} = \frac{\text{masse de la solution de glycérine injectée} \times \text{concentration de glycérine}}{\text{masse moléculaire de glycérine}}$$

La valeur du nombre de moles qui ont réagi est :

$$F_{\text{moles qui ont réagi}} = F_{\text{total des produits formés}} = F_{\text{glycérine alimentée, } t=0} - F_{\text{glycérine restant à la sortie du réacteur}}$$

Donc, la conversion de la glycérine est calculée selon l'équation suivante :

$$X = \frac{F_{\text{moles qui ont réagi}}}{F_{\text{glycérine alimentée, } t=0}}$$

3.3.4 Calcul de la sélectivité

La sélectivité du procédé de déshydratation de la glycérine est liée aux produits de la réaction. Elle spécifie la quantité du produit désiré formée par rapport au nombre de moles consommées du réactif limitant. Dans ce cas, le produit principal est l'acroléine, et les sous-produits sont l'acide acrylique et les aldéhydes.

La sélectivité d'une réaction est généralement fonction de la température, de la composition, de la pression et de bien d'autres facteurs, comme la vitesse de fluidisation et le type de catalyseur utilisé.

La définition de la sélectivité est le rapport entre le nombre de moles formées du composant i à l'instant t , $F_i(t)$, et le nombre total de moles des produits formés.

$$S_i = \frac{F_i(t)}{F_{\text{total des produits formés}}}$$

$$F_{\text{total des produits formés}} = F_{\text{glycérine alimentée, } t=0} - F_{\text{glycérine restant à la sortie du réacteur}}$$

$$S_i = \frac{F_i(t)}{F_{\text{glycérine alimentée, } t=0} - F_{\text{glycérine restant à la sortie du réacteur}}}$$

3.3.5 Cinétique de la réaction :

Nous nous sommes basés sur les trois réactions principales (Figure 3-6). Le test de stabilité (sans catalyseur) sur la solution de glycérine permet d'étudier sa qualité organoleptique du début de l'injection à la fin de la récupération. La glycérine s'évapore facilement dans le réacteur à une température de 300 °C et l'état du produit récupéré reste stable. Par contre, dès qu'on dépasse la température de 350 °C à un débit constant, la couleur et l'odeur du produit à la sortie du réacteur ont été observés.

En faisant l'expérience avec le catalyseur et en injectant le même débit à l'entrée du réacteur, on constate que la glycérine s'évapore complètement, que l'odeur est fortement semblable à l'acroléine et que la couleur est la même que celle observée durant le test de stabilité.

L'acroléine est un produit issu de la conversion de la glycérine dans un lit fluidisé. On peut négliger toute sorte de réaction secondaire, si la quantité injectée de glycérine est égale à la quantité d'acroléine produite. Les facteurs influençant l'apparition d'autres réactions chimiques sont l'apport d'oxygène injecté, le débit d'injection, la température, la conception du réacteur et la variation de la température dans le lit.

Pour augmenter la sélectivité du produit principal, il faut avoir un équilibre entre la glycérine (vitesse, débit, pourcentage de la solution de glycérine) et l'oxygène injecté dans le lit.

Afin d'étudier la cinétique de la réaction, il faut déterminer le nombre de réactions possibles du procédé. Le résultat obtenu montre que le bilan sur le carbone est loin d'être réglé. Cela veut dire qu'il y a d'autres réactions formées durant l'étape de production.

A la fin des tests sur le catalyseur, nous avons observé un dépôt noir à la surface du catalyseur, dû à l'oxydation de la glycérine. Une réactivation est essentielle pour éliminer le dépôt de carbone sur le catalyseur (Figures 3-7). Le mélange composé de 21 % oxygène et le reste argon, est le gaz utilisé dans son activation.



Figure3-7: Dépôt de carbone à la surface du catalyseur

Dans ce cas, la formation de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone est prévue lorsqu'il y a un dépôt noir autour des particules, qui représente la formation de carbone. Afin de faire réagir, on doit ajouter de l'oxygène, comme gaz d'activation, pour oxyder le carbone et augmenter l'efficacité du catalyseur dans le lit.

CHAPITRE 4: RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'injection de la solution de glycérine dans le réacteur à lit fluidisé a été un succès, car malgré la dimension des tubes utilisés et le contact avec le catalyseur dans le lit, la solution s'évapore complètement et donne des résultats cohérents. Le diamètre du tube utilisé pour l'injection de liquide dans la zone de réaction est de 1/8 pouce et le diamètre moyen des particules de catalyseur est de 80 μm . Le liquide est acheminé vers le tube d'injection, passe de l'état liquide à l'état vapeur et ensuite franchit la zone de la réaction sans aucun problème d'accumulation ou de retour de liquide dans le tube. La densité du lit catalytique joue un rôle majeur dans l'injection de liquide. Plus elle est poreuse plus elle facilite le passage du liquide ou de la vapeur à travers les particules. On a réalisé deux expériences sur deux types du catalyseur, le premier étant un phosphate de fer avec une densité de 0.63 g/cm^3 et un diamètre moyen des particules de 80 μm et le deuxième étant le tungstate de zirconium avec une densité de 5 g/cm^3 pour un diamètre variant entre 60 et 180 μm . L'effet du diamètre des particules influence le test sur le catalyseur. Le poids du tungstate de zirconium est beaucoup plus grand que celui du phosphate de fer pour un même volume.

Dans les mêmes conditions d'opération, nous avons constaté que le tungstate de zirconium n'est pas efficace dans la production de l'acroléine. Le catalyseur se colle et s'accumule à l'intérieur du tube, dès son contact avec le liquide d'injection. Par contre, le phosphate de fer est très efficace, car il garde le même comportement tout au long de son utilisation.

Le déroulement des tests est configuré selon l'utilisation de différents paramètres (Annexe A); comme le % de gaz injecté (oxygène ou argon), le % de la solution de glycérine utilisée, le débit d'injection et la température d'opération.

Les produits obtenus sont composés de gaz et de liquide. Les gaz obtenus à la sortie du réacteur sont : l'oxygène, le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone. Le liquide récupéré à la sortie est composé d'eau, d'acroléine, d'acide acrylique et de traces de glycérine. Les résultats expérimentaux sont résumés à l'annexe B.

La sélectivité en l'acroléine est l'un des paramètres à viser lors de la production de l'acroléine : une valeur élevée montre qu'il y a moins des produits indésirables dans la ligne de récupération.

En général, la consommation d'oxygène est proche de 100% pour toutes les expériences. La déshydratation de la glycérine ne nécessite pas d'oxygène, par conséquent, tout l'oxygène injecté doit nécessairement entrer dans la formation des composés; comme le CO et le CO₂. L'analyse faite par la chromatographie en phase gazeuse sur ces sous-produits montre qu'il y a une faible quantité. La formation de CO et de CO₂ est due à l'injection de l'oxygène dans le réacteur. Si on suppose un rapport de 1:1 de CO/CO₂, on peut facilement déterminer la diminution de la sélectivité par rapport à la concentration d'alimentation en oxygène.

4.1 Impact du rapport oxygène/ glycérine sur la production de l'acroléine

Le rapport molaire O₂/glycérine permet de contrôler la sélectivité en acroléine. Une sélectivité très élevée montre que le rapport oxygène à la glycérine se rapproche de zéro. De façon générale, la sélectivité en acroléine diminue linéairement en fonction de l'augmentation du rapport O₂/glycérine (Figure 4-1). Pour avoir une sélectivité autour de 70 %, le rapport O₂/glycérine doit être plus petit que 0.50 (la quantité molaire de l'oxygène dans le mélange représente la moitié de la glycérine injecté) et que la quantité maximale de l'oxygène utilisée doit être inférieure à 1.5 %. Dans le cas contraire, si le rapport est plus que 0.50, la sélectivité diminue et tend vers zéro.

Cependant, il y a des données dans lesquelles la sélectivité est 50% en l'absence d'oxygène. Cette condition a eu un faible STY (13 basé sur les résultats obtenus à partir de spectromètre de masse et 20 sur le test fait au GC) et cela peut être est due à des fuites possibles au niveau du réacteur ou à l'accumulation du carbone sur la surface du catalyseur. Nous avons détecté au niveau du spectromètre de masse un pourcentage de 0.3% molaire d'oxygène et une valeur élevée de CO (2.2 % molaire) et de CO₂ (2.6 % molaire). Donc, Il est fort probable que l'origine de ces gaz est l'air. Nous avons ignoré ce point dans les données.

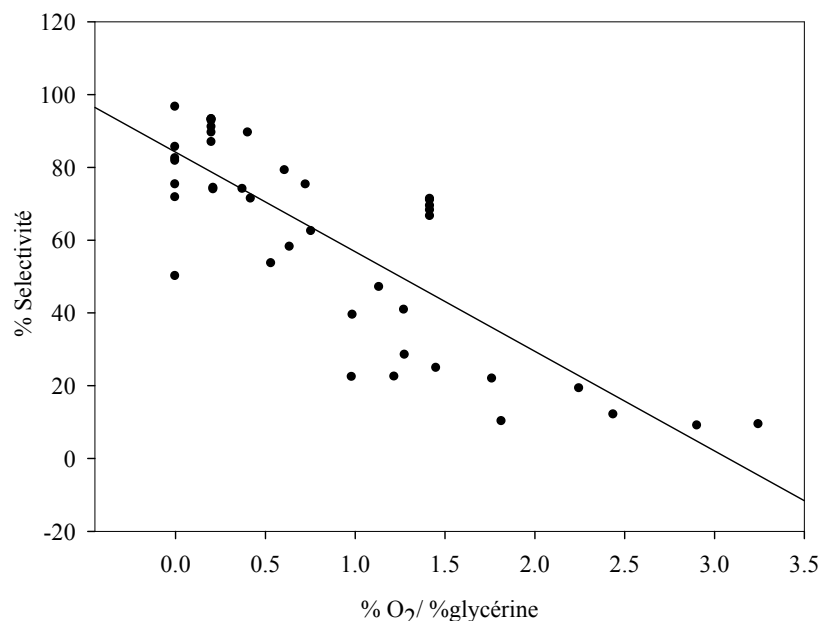


Figure 4-1: Effet de rapport O₂/glycérine sur la production de l'acroléine

4.2 Impact de l'oxygène sur la production de l'acroléine

4.2.1 Oxygène versus sélectivité

Durant chaque expérience, nous avons étudié la performance du catalyseur avec ou sans oxygène. Entre chaque expérience, on active le catalyseur en injectant de l'argon pendant 15 min, ensuite de l'oxygène pendant 15 min et de nouveau de l'argon pendant 15 min. Cette procédure permet d'éliminer toute trace d'eau, de glycérine, d'acroléine ou d'autres produits indésirables restant à la surface des particules. L'analyse sur le gaz sortant du réacteur se fait en continu au spectromètre de masse. Par contre, sur le liquide, on attend jusqu'à la fin de chaque expérience. Après avoir arrêté l'injection, on récupère le liquide et on l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

De la figure 4-2, on constate que la sélectivité en acroléine baisse et celles de dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone augmente en fonction de l'augmentation de l'oxygène. Une valeur contrôlable de ce dernier, mène à la formation de l'acroléine et à l'activation de catalyseur. Tout au long de notre étude, la quantité d'oxygène utilisée varie entre 0 et 80 mL/min.

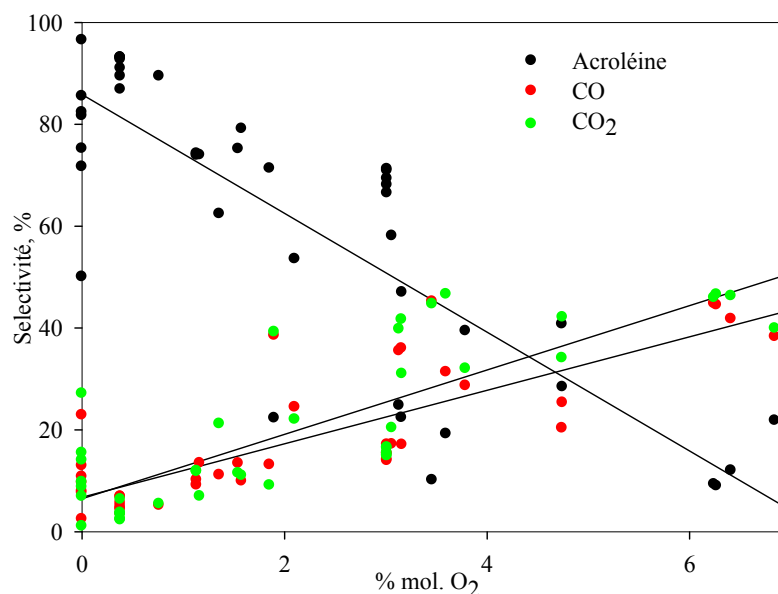


Figure 4-2: Variation de la sélectivité des produits sortant du réacteur en fonction de l'ajout d'oxygène

4.2.2 Stabilité de la production d'acroléine en fonction du temps

Dans cette étape, on étudie la stabilité de la production d'acroléine en fonction du temps, après l'alimentation d'une quantité bien calculée d'oxygène pour empêcher l'arrêt de production.

4.2.2.1 Étude de la stabilité en 5 heures

Nous avons réalisé une expérience de 5 heures avec une alimentation de l'argon mélangé avec 5% volumique d'oxygène. Durant l'expérience, après une heure, on analyse le gaz sortant du réacteur dans le spectromètre de masse pendant 10 min et à la fin d'une heure, on arrête le gaz de fluidisation, on vide les deux barboteurs afin d'analyser l'acroléine sur la chromatographie en phase gazeuse et reconnecte les deux barboteurs pour la prochaine expérience. La température est instable en raison de l'arrêt de réacteur pour l'échantillonnage. La valeur obtenue de l'acroléine par rapport au débit molaire et à la sélectivité est stable (Tableau 4-1) malgré la variation de la température. L'oxygène évite l'étape d'activation et permet de garder la production d'acroléine stable tout au long de la durée d'utilisation du catalyseur (Tableau 4-1).

Tableau 4-1: Stabilité de la production de l'acroléine en fonction du temps

| T | Q _{Ar.} | Q _{O2+argon} | Temps | n _{Acro.} | S _{Acro.} |
|-----|------------------|-----------------------|-------|--------------------|--------------------|
| °C | ml/min | ml/min | heurs | mol/min | % |
| 329 | 760 | 40 | 1 | 0.00117 | 66 |
| 320 | 760 | 40 | 2 | 0.00127 | 69 |
| 322 | 760 | 40 | 3 | 0.00134 | 71 |
| 319 | 760 | 40 | 4 | 0.00116 | 68 |
| 317 | 760 | 40 | 5 | 0.00132 | 71 |

4.2.2.2 Étude de la stabilité de la production de l'acroléine versus le temps.

Nous avons utilisé à plusieurs reprises le même catalyseur, en augmentant soit le pourcentage de glycérine, soit celui d'oxygène à l'entrée du réacteur (Figure 4-3). L'importance des expériences est de montrer la stabilité de l'activité du catalyseur et de la production de l'acroléine dans le temps. Lorsque la quantité d'oxygène (autour de 0.4 % molaire) ou de la glycérine injectée (autour de 1.9 % molaire) reste constante dans deux intervalle de temps [1,10 h] et [16,20 h] (Figure 4-3), la production de l'acroléine reste stable. Par contre, une quantité variable soit de l'oxygène ou de la glycérine, provoque une variation de la production de l'acroléine dans le temps et aboutit à la formation d'autres produits chimiques indésirables comme le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'hydrogène.

Une quantité plus élevée d'oxygène que celle de la glycérine a tendance à produire plus du dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone et entraîne une quantité faible de l'acroléine.

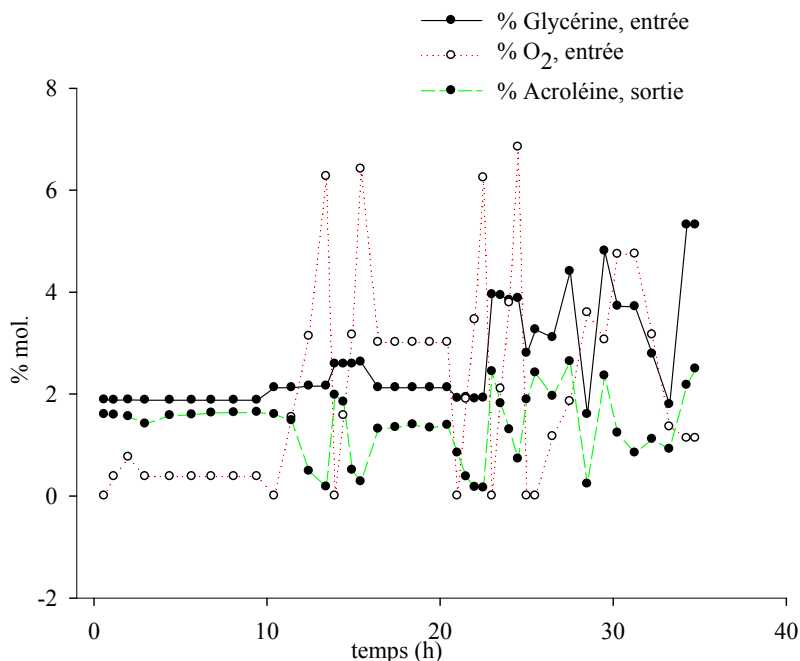


Figure 4-3: Stabilité de la production de l'acroléine dans le temps

4.3 Effet de la glycérine sur la production de l'acroléine :

De la figure 4-4, on constate que l'augmentation de la glycérine favorise l'augmentation de l'acroléine. Dans le cas où la quantité d'oxygène alimentée est plus grande que la quantité de la glycérine injectée, la production de l'acroléine diminue et la formation de CO, de CO₂, ainsi d'autres produits indésirables augmente.

Selon la figure 4-4, on constate qu'autour de 2 % molaire et de 4% molaire de la glycérine injectée, l'intervalle de l'acroléine est stable et se situe entre 0.8 % et 1.6 % molaire. Cela signifie que la quantité d'oxygène utilisée pour les valeurs situées autour de 2 % molaire de la glycérine injectée est beaucoup moins que les valeurs situées autour de 4 % molaire (Annexe A et B).

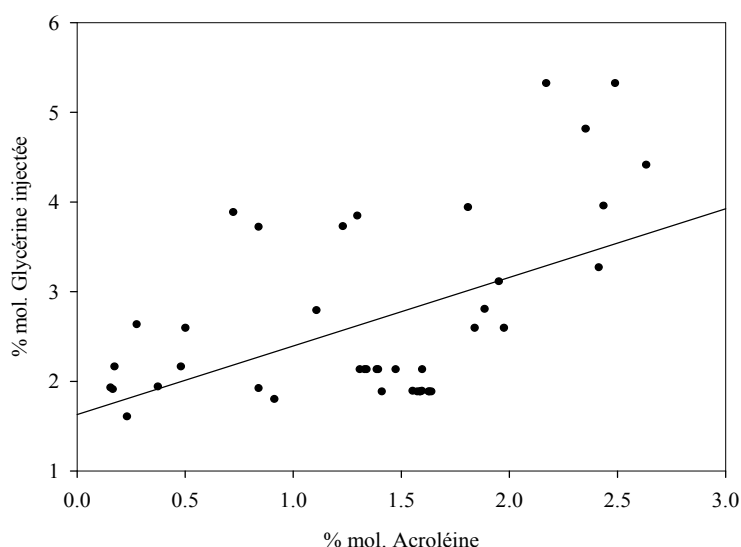


Figure 4-4: Augmentation de l'acroléine en fonction de l'augmentation du % de glycérine

4.4 Impact du débit d'injection de la solution glycérine-eau sur la production de l'acroléine

Toutes les expériences sont réalisées avec un débit d'injection de 0.5 mL/min de solution glycérine-eau. Afin d'étudier l'impact du débit de la solution sur la production de l'acroléine, nous avons fait d'autres expériences avec 1mL/min et 1.5 mL/min (Tableau 4-2). Nous avons remarqué que dès que nous augmentons le débit d'injection, la température au fond du lit baisse graduellement et la production d'acroléine diminue. Donc, l'évaporation du liquide sera incomplète, ceci empêchant la formation d'acroléine et favorisant la formation des produits indésirables.

Tableau 4-2: Effet de débit d'injection de la solution glycérine-eau sur la production de l'acroléine

| T | Q _{glycerine-eau} | n _{acroléine-sortie} |
|-----|----------------------------|-------------------------------|
| °C | mL/min | mol/min |
| 309 | 0.5 | 0.00136 |
| 301 | 1 | 0.00157 |
| 299 | 1.5 | 0.00259 |

4.5 Étude de la stabilité de l'acroléine

Quatre expériences ont été réalisées dans le réacteur en quartz. Les deux premières sont réalisées à 270 °C, par l'injection d'une solution de 1.4 % molaire de l'acroléine avec 0% et de 3% molaire d'oxygène respectivement dans le réacteur et les deux autres à 350 °C, par l'injection de 3.4 % molaire de l'acroléine avec 0% et 3% molaire d'oxygène. Chaque expérience de déshydratation est suivie par une réaction d'oxydation. La durée d'oxydation est environ 35 min. Elle est réalisée sur trois étapes :

Etape 1 : Alimentation de l'argon pur pendant 10 min.

Etape 2 : Alimentation de mélange composé de 21 % molaire d'oxygène et le reste l'argon pendant 15min.

Etape 3 : Alimentation de l'argon pendant 10 min.

Après la réaction de déshydratation avec 0 % molaire d'oxygène, l'activation du catalyseur montre qu'il y a un peu de CO et de CO₂ (Figure 4-5 et Figure 4-7). Par contre avec 3% molaire d'oxygène il n'y a presque pas de CO et de CO₂ (Figure 4-6 et Figure 4-8).

Expérience d'oxydation 1 : après l'expérience de déshydratation de l'acroléine à 270 °C (injection de 1.4 % molaire d'acroléine et de 0 % molaire d'oxygène).

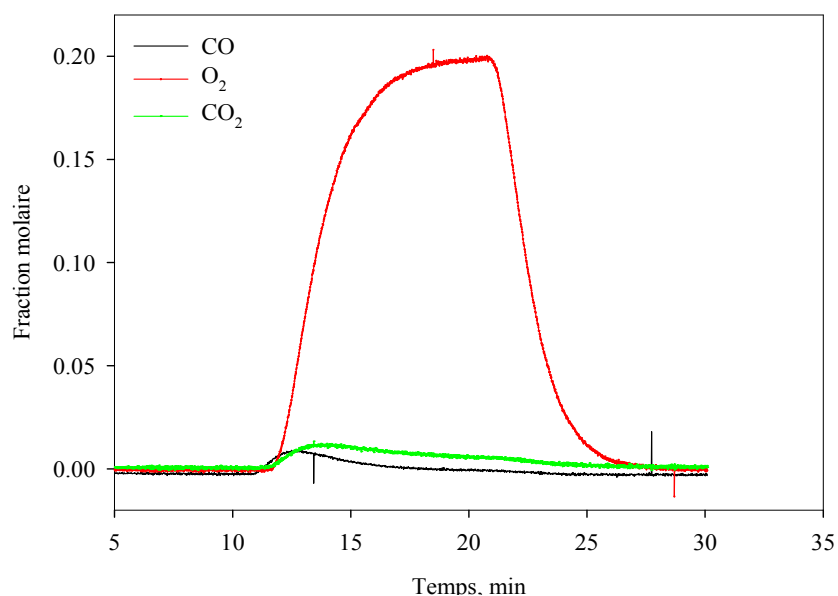


Figure 4-5: Expérience d'oxydation après l'injection de 1.4% molaire d'acroléine et de 0% molaire d'O₂

Expérience d'oxydation 2 : après l'expérience de déshydratation à 270 °C (injection de 1.4 % molaire d'acroléine et de 3 % molaire d'oxygène).

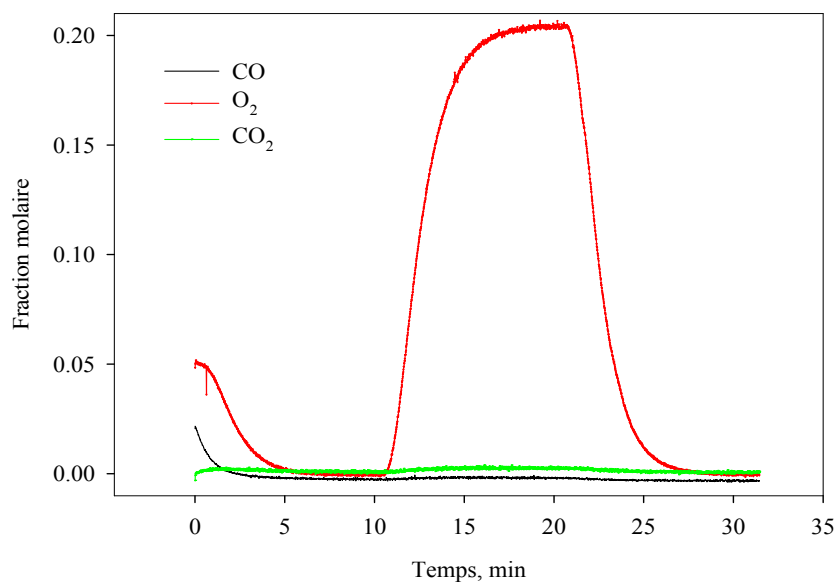


Figure 4-6: Expérience d'oxydation après l'injection de 1.4% molaire d'acroléine et de 3% molaire d'O₂

Expérience d'oxydation 3 : après l'expérience de déshydratation de l'acroléine à 350 °C (injection de 3.4 % molaire d'acroléine et de 0 % molaire d'oxygène).

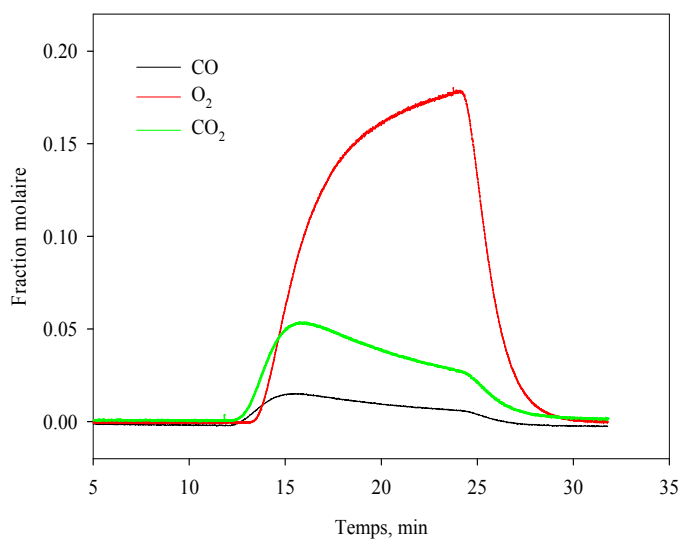


Figure 4-7: Expérience d'oxydation après l'injection de 3.4% molaire d'acroléine et de 0% molaire d'O₂

Expérience d'oxydation 4: après l'expérience de déshydratation à 350 °C (injection de 3.4 % molaire d'acroléine et de 3 % molaire d'oxygène).

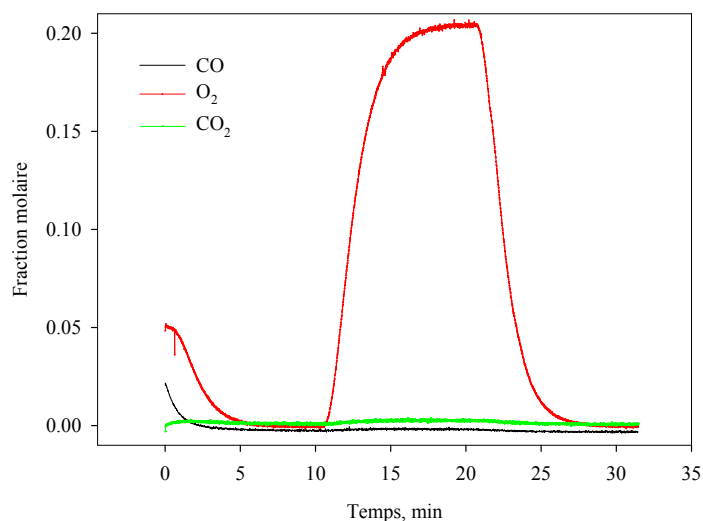


Figure 4-8: Expérience d'oxydation après l'injection de 3.4% molaire d'acroléine et de 3 % molaire d'O₂

Nous avons analysé le liquide récupéré par chromatographie en phase gazeuse et le gaz par le spectromètre de masse. D'après le test de GC, l'acroléine est convertie en partie en produits chimiques tels : CO, CO₂, acétaldéhyde, acide maléique et autres. Nous avons détectés des pics connus supplémentaires sur le chromatogramme ; comme l'acétaldéhyde. Par contre d'autres produits chimiques que nous ne pouvons pas analyser par la colonne de GC. Donc, nous avons analysé le même liquide dans HPLC afin de confirmer les résultats obtenus par le GC et vérifier s'il y a d'autres produits. Nous avons identifié deux produits par HPLC : acide maléique et acide méthacrylique (Figure 4-9).

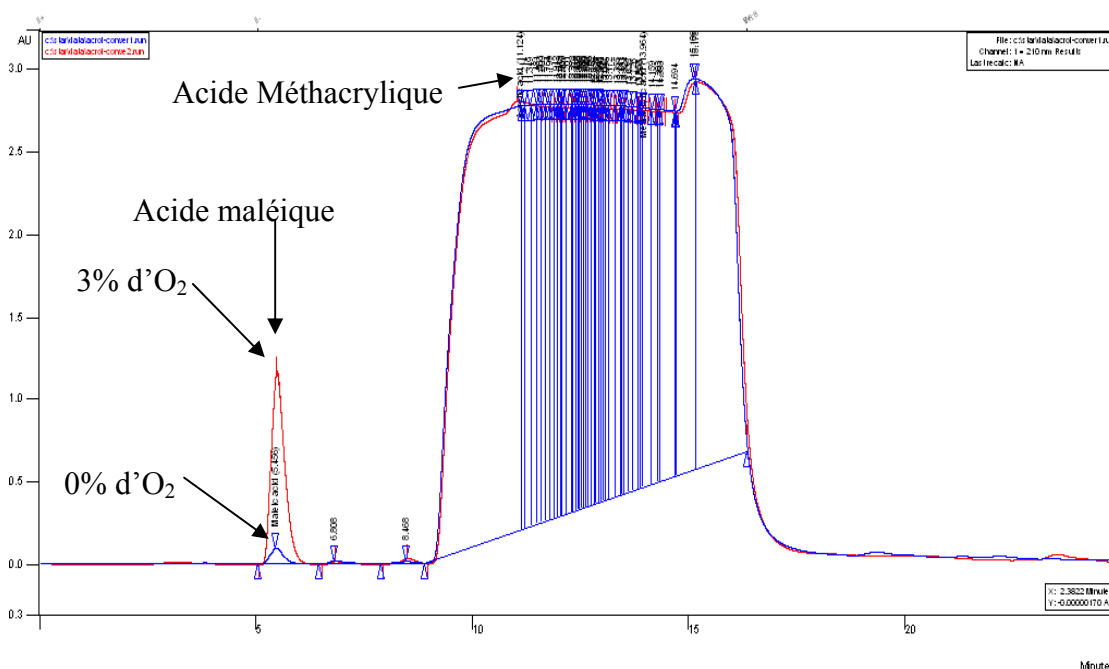


Figure 4-9: Identification des pics sur HPLC pour la déshydratation de l'acroléine à 270°C

La quantité de CO et de CO₂ dépend de la concentration de l'oxygène injectée. Une augmentation de la quantité d'oxygène injectée dans le réacteur favorise une augmentation de la formation des produits chimiques (acide maléique, acide méthacrylique et acétaldéhyde) (Figure 4-10). Avec l'injection de 3% molaire d'O₂, le pic d'acide maléique est estimé à 1.25 (Figure 4-9) à T=270 °C et 2.75 (Figure 4-10) à T=350 °C. Nous constatons que l'augmentation de la concentration de l'acroléine (10% à 23 % massique) dans la solution favorise l'augmentation de la concentration des produits chimiques à la sortie du réacteur. En plus une valeur très élevée d'oxygène engendre une augmentation de la concentration des produits chimiques; à T=270 °C (Figure 4-9), le pic de l'acide maléique est estimé à 0.1 par rapport à 0% molaire d'oxygène et 1.25 par rapport à 3% molaire d'oxygène. Nous avons remarqué ce phénomène même à T=350 °C (Figure 4-10).

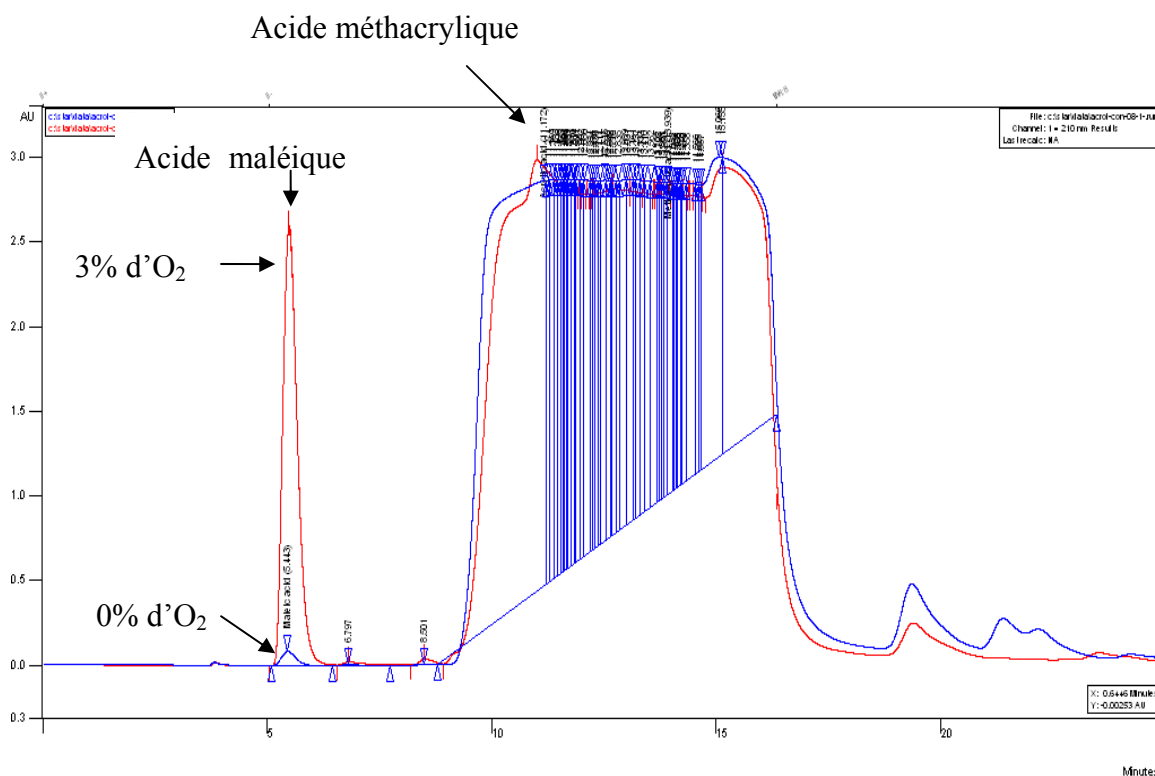


Figure 4-10: Identification des pics sur HPLC pour la déshydratation de l'acroléine à 350°C

4.6 Discussion :

Nous avons réalisé des tests avec des solutions glycérine-eau entre 20 % et 40 % massique. La température utilisée est entre 299 – 385 °C. Le débit d'injection utilisé est entre 0,5 mL/min et 1.5 mL/min. La sélectivité obtenue est située entre 9 et 96 %.

La détermination du mode d'injection de la solution glycérine-eau a été un succès malgré l'augmentation de la concentration de la glycérine dans l'eau. Nous avons injecté la solution à travers un tube de 1/8 pouce placé dans le lit.

Nous avons aussi vérifié la stabilité de la glycérine sans catalyseur dans les deux réacteurs : métallique et en quartz. Ensuite, nous avons fait des expériences sans et avec oxygène afin d'étudier son effet sur le catalyseur et sur la production de l'acroléine.

Une diminution de la quantité d'oxygène alimentée dans le réacteur favorise une augmentation de la production de l'acroléine dans le temps par contre un arrêt de production est envisageable afin de réactiver le catalyseur. Une augmentation de la quantité d'oxygène alimentée, mène à la formation d'autres produits indésirables comme par exemple, la formation de CO_2 et de CO . D'après les données dans l'annexe A et B la quantité d'oxygène idéale dans la production de l'acroléine est autour de 2 % molaire avec un minimum de sélectivité de 70 % et un maximum de 96 %.

Nous avons réalisé des expériences de la déshydratation de l'acroléine dans le réacteur. Le but est de vérifier la décomposition de l'acroléine dans le lit lors de la conversion de la glycérine.

La vapeur produite de l'acroléine lors de la déshydratation de la glycérine passe à travers le lit. Et pour empêcher la conversion de l'acroléine en partie ou en totalité il faut injecter une faible quantité de l'oxygène avec la solution glycérine-eau. L'oxygène a pour but d'activer le catalyseur et en même temps de minimiser la formation à d'autres produits chimiques (Figure 4-9 et Figure 4-10).

CHAPITRE 5: PLANIFICATION EXPÉRIMENTALE

5.1 Détermination des expériences à réaliser

Une série des expériences ont été spécifiquement conçue pour identifier les paramètres d'opérations dans réacteur à lit fluidisé. Le plan expérimental est résumé dans le tableau 5-1. L'intention était d'opérer à 300 °C et 340 °C, mais le contrôle de la température dans le lit a été difficile et de nombreuses expériences ont été opérées à des températures beaucoup plus élevées que prévu. Nous avons ciblé une concentration de solution de la glycérine de 20 et 40% massique avec un maximum de 5,3% molaire alimentée dans le réacteur. Les concentrations d'oxygène ont varié entre 1,1 et 4,7% molaire mais peut-être une expérience en oxygène à 0% molaire aurait dû être planifiée. Le rapport molaire O₂/glycérine varie entre 0.21 à 2.25 et que la vitesse de gaz est comprise entre 2,5 et 4,4 cm/s.

Tableau 5-1: Séries d'expériences réalisées dans la conversion de la glycérine

| Exp. | T | Gly. dans l'eau | Gly. Entrée | H ₂ O entrée | O ₂ entrée | %O ₂ /%gly. | STY | U _g |
|------|-----|--------------------|----------------|----------------------------|--------------------------|------------------------|--------|----------------|
| | °C | % mass. | % mol. | % mol. | % mol. | molaire | kg/h/t | cm/s |
| 1 | 382 | 21 | 3.1 | 58 | 1.2 | 0.39 | 52 | 4 |
| 2 | 385 | 40 | 4.4 | 34 | 1.9 | 0.43 | 48 | 2.5 |
| 3 | 380 | 21 | 1.6 | 30 | 3.6 | 2.25 | 4 | 3.9 |
| 4 | 362 | 40 | 4.8 | 37 | 3.1 | 0.65 | 83 | 4.4 |
| 5 | 328 | 40 | 3.7 | 28 | 4.7 | 1.27 | 32 | 2.7 |
| 6 | 323 | 21 | 2.8 | 52 | 3.2 | 1.14 | 41 | 4 |
| 7 | 330 | 21 | 1.8 | 34 | 1.4 | 0.78 | 15 | 3.2 |
| 8 | 322 | 40 | 5.3 | 41 | 1.1 | 0.21 | 76 | 3.7 |

Nous avons suivi l'ordre de ces expériences afin de déterminer les paramètres opérationnels idéaux pour la production de l'acroléine. Après chaque expérience, une réactivation du catalyseur est réalisée pour déterminer la quantité de carbone déposée sur la surface du catalyseur. La réaction d'activation est basée sur trois étapes essentielles (Tableau 5-2).

1. D'abord, on ferme la ligne d'oxygène et on laisse l'argon en opération 15 min maximum, afin d'éliminer le restant de liquide dans les lignes et le réacteur.

2. Ensuite, on ferme la ligne de l'argon et on ouvre la ligne de mélange d'oxygène dans l'argon pour que ce dernier réagisse avec le carbone déposé à la surface et forme le CO et le CO₂. On arrête dès que le pic d'oxygène se stabilise ce qui indique que tout le carbone a réagi. Cette étape dure 15 à 20 minutes.
3. Quand le pic de l'oxygène devient stable, on arrête l'alimentation de mélange (oxygène dans l'argon) et on opère avec l'argon pour éliminer l'oxygène restant dans le réacteur. Les pics de gaz (oxygène, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone) retombent à zéro. Cette étape dure de 10 à 20 minutes.

Tableau 5-2: Étapes d'activation du catalyseur

| Temps Min | Q _{Ar} mL/min | Q _{mélange O2+Ar} mL/min |
|--------------|---------------------------|--------------------------------------|
| 10-15 | 600 | 0 |
| 15-20 | 0 | 600 |
| 10-15 | 600 | 0 |

En effectuant le test d'oxydation, on a constaté que la durée de régénération est moins longue que prévue. À la fin de chaque expérience, on arrête l'injection de la solution glycérine-eau et on laisse l'alimentation de gaz utilisée, en fonction pendant 5 min. Ensuite, on arrête l'alimentation de gaz et on vide le produit récupéré afin de l'analyser.

Après avoir vidé les deux barboteurs, on les reconnecte à nouveau afin d'activer le catalyseur.

5.2 Résultats

Les résultats obtenus sont résumés dans l'annexe B. Après chaque expérience de déshydratation, il y a une expérience d'activation du catalyseur. Le mélange d'oxygène et d'argon alimenté, réagit avec le carbone déposé sur la surface du catalyseur, conduisant à la formation du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone. Le gaz sortant du réacteur est analysé au spectromètre de masse.

Durant l'expérience d'oxydation du catalyseur, les deux gaz utilisés sont l'argon et le mélange d'oxygène et d'argon (Tableau 5-2). La température initiale d'activation est celle de la température d'opération. Lorsque, on ferme la valve de mélange (O_2 + argon) et de l'argon, on arrête l'injection de la solution glycérine-eau. L'argon élimine le liquide restant dans le réacteur. Et dès qu'on passe au mélange (O_2 + argon), la température monte graduellement et dépasse de 60 °C la valeur d'opération.

Le but du test d'oxydation est d'activer le catalyseur (forme initiale) et de quantifier la quantité de carbone déposé sur la surface des particules afin de déterminer les paramètres de la cinétique de la réaction.

Figures 5-1, 5-2 et 5-3 représentent l'évolution du CO_2 , CO et la concentration d'oxygène (fraction volumique) par rapport au temps pour chacun des expériences. Les résultats sont également présentés dans l'annexe B pour les trois gaz. La forme des courbes est assez similaire et elles commencent à apparaître après 2 min. La concentration du gaz augmente rapidement jusqu'à un maximum puis diminue moins rapidement.

Selon l'expérience 3, nous n'avons pas détecté ni de CO_2 ni de CO. La raison est que la valeur de STY est très faible - 4 - et que le rapport O_2 /glycérine est le plus élevé (2,25). Cela signifie que la glycérine injectée (1,6 % molaire) est faible par rapport à l'oxygène (3,6 % molaire). Nous avons introduit une valeur similaire de la glycérine (1,8 % molaire) dans l'expérience 7 (Tableau 5-1), une grande quantité molaire de CO_2 et de CO ont été détecté. Par contre, la quantité d'oxygène alimenté est presque la moitié de celle utilisée dans l'expérience 3. Concernant le test 1, nous avons eu de problème de signal dans le spectromètre de masse, après 10 minutes (Figure C.1) et pour cette raison, nous avons négligé les données de cette expérience dans les graphiques.

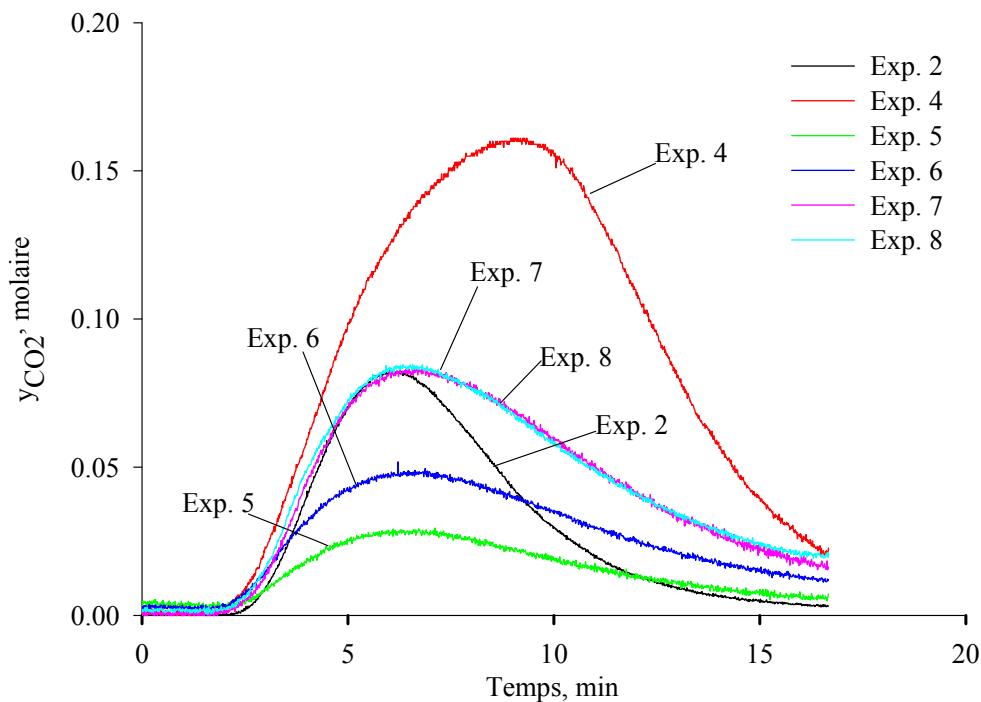


Figure 5-1: Évolution de CO₂ durant l'expérience d'oxydation du catalyseur

D'après la figure 5-1, la fraction molaire de CO₂ dans les gaz est plus que 0.15 molaire par rapport à l'expérience 4 et que la STY correspondant est plus élevée comparativement à d'autres expériences (Tableau 5-1). La fraction molaire de CO₂ concernant les expériences 7 et 8 sont les mêmes et cela doit être une erreur car le pourcentage molaire de la glycérine alimenté dans l'expérience 7 a été beaucoup plus faible que l'expérience 8, tandis que les concentrations d'oxygène sont approximativement les mêmes. La vitesse de réaction pour l'expérience 2, est sensiblement plus élevée en moins de 10 minutes, le CO₂ est proche de 10% alors qu'il faut plus de 15 minutes pour atteindre ce niveau pour d'autres expériences.

D'après la figure 5-2, la fraction molaire maximale de CO détectée est de 0,04 pour l'expérience 4. En second la valeur de l'expérience 8 et ensuite la valeur de l'expérience 7. En comparant la fraction molaire de CO, on constate qu'elle correspond bien à la STY de chaque expérience à l'exception de l'expérience 7 où elle est faible (Tableau 5-1), contrairement aux deux fractions molaire de CO (Figure 5-2) et de CO₂ (Figure 5-1) sont élevées.

Concentration molaire de CO: Exp. 4 < Exp. 8 < Exp. 7 < Exp. 2 < Exp. 6 < Exp. 5

STY : Exp. 4 < Exp. 8 < Exp. 2 < Exp. 6 < Exp. 5 < Exp. 7

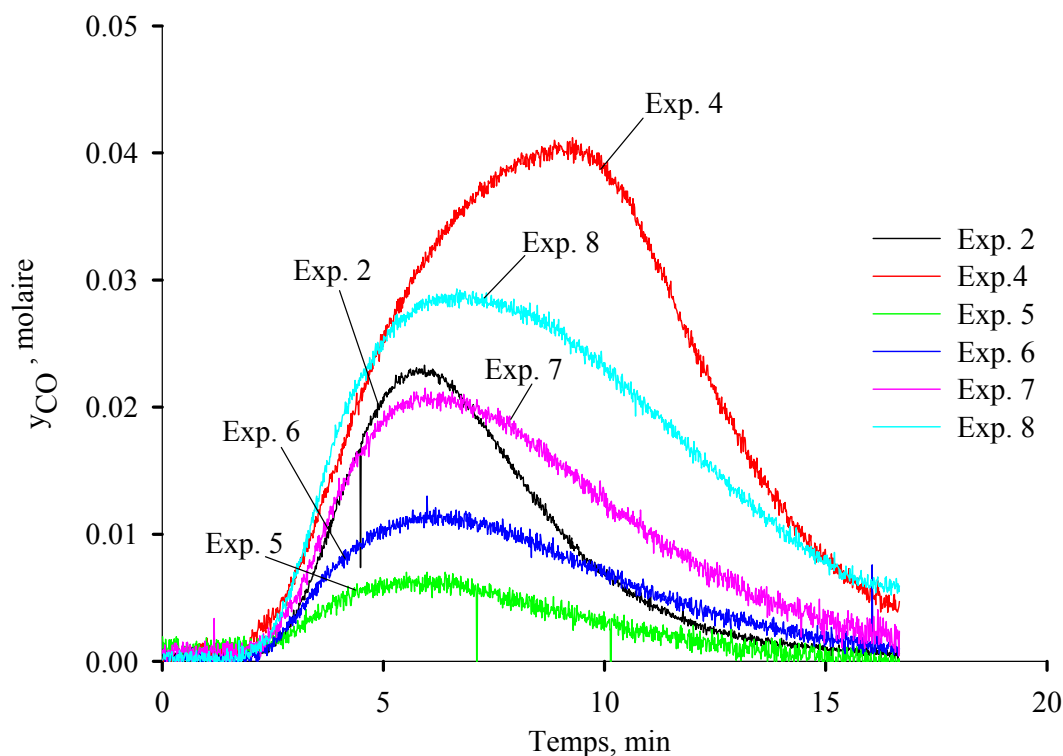


Figure 5-2: Évolution de CO durant l'expérience d'oxydation du catalyseur

Pour la plupart des expériences d'oxydation, le rapport molaire CO_2/CO varie de 3 à 4. Par contre lors de l'expérience de déshydratation, il est autour de 1.

Le mélange, 21% d'oxygène avec de l'argon, a été introduit au même débit que l'expérience d'oxydation. Ainsi, toutes les courbes sont comparables et la différence se résume uniquement à la quantité de dépôt de carbone sur la surface de catalyseur. Les courbes d'oxygène sont présentées dans la Figure 5-3. Le retard relié à cette dernière est conforme à nos attentes. Le carbone détecté lors de l'expérience 4, est beaucoup plus élevé pour les autres expériences. Le temps à laquelle l'oxygène à la sortie du réacteur retourne à son état normal est de presque 10 minutes. Le temps de passage à l'état normal de l'oxygène pour les expériences 2, 7 et 8 sont

pratiquement moins de 4 minutes et elles ont la quantité la plus élevée de dépôt de carbone. Enfin, pour les expériences 5 et 6, la durée est de 2,5 minutes.

Toutes les courbes ont une forme semblable, sauf pour l'expérience 2. Il est clair que la vitesse de réaction d'oxydation est limitée par la quantité d'oxygène. Une concentration d'oxygène élevée ou un débit de mélange (O₂+argon) plus élevé permet d'accélérer l'oxydation du catalyseur.

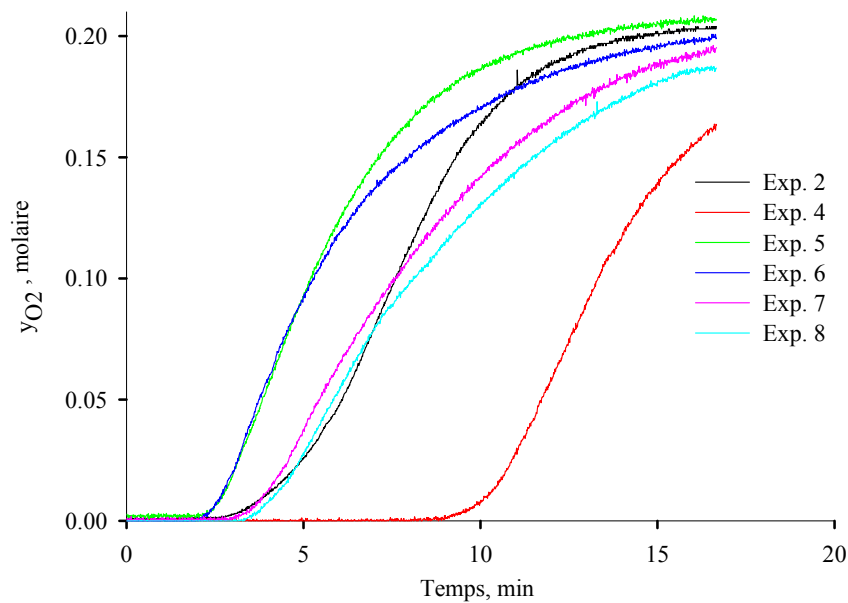
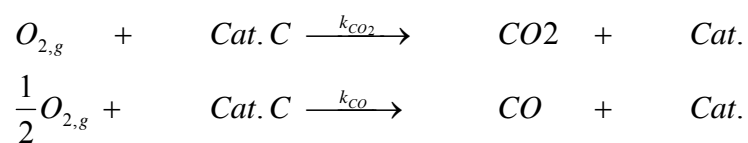


Figure 5-3: Évolution de O₂ durant l'expérience d'oxydation du catalyseur

5.3 Modèle cinétique de test d'oxydation

Un modèle simple est testé afin de caractériser la quantité des gaz suivants: Oxygène, CO et CO₂. Le carbone est adsorbé sur la surface du catalyseur – Catalyseur-Carbone (Cat. C) réagit avec l'oxygène provenant de l'air synthétique afin d'éliminer le carbone déposé sur la surface de catalyseur et former le CO et CO₂. Les deux réactions d'oxydation sont écrites comme suit :



L'équation de la vitesse de réaction est la suivante:

$$r_{CO} = k_{CO} \cdot y_{O_2}^{\alpha} (Cat. C)^{\beta}$$

$$r_{CO_2} = k_{CO_2} \cdot y_{O_2}^{\gamma} (Cat. C)^{\delta}$$

La vitesse de réaction de CO_2 et CO dépend essentiellement de la fraction molaire d'oxygène nécessaire à l'élimination de carbone déposée sur la surface du catalyseur. D'après les figures 5-1 et 5-2, les courbes de CO et de CO_2 sont similaires, la quantité d'oxygène servant à déloger les particules de carbones doit être similaire. Les ordres de chaque réaction concernant la fraction molaire d'oxygène et le dépôt de carbone doivent être similaires : $\alpha = \gamma$ et $\beta = \delta$.

Nous avons testé les ordres 0.5, 1 et 2 pour α (γ) et β (δ). La Figure 11 montre clairement l'ajustement entre les données expérimentales (annexe B) et le modèle pour les trois composés avec $\alpha = \gamma = 1$ et $\beta = \delta = 2$. La qualité de l'ajustement a été presque la même pour $\alpha = \gamma = 0.5$ et $\beta = \delta = 1$.

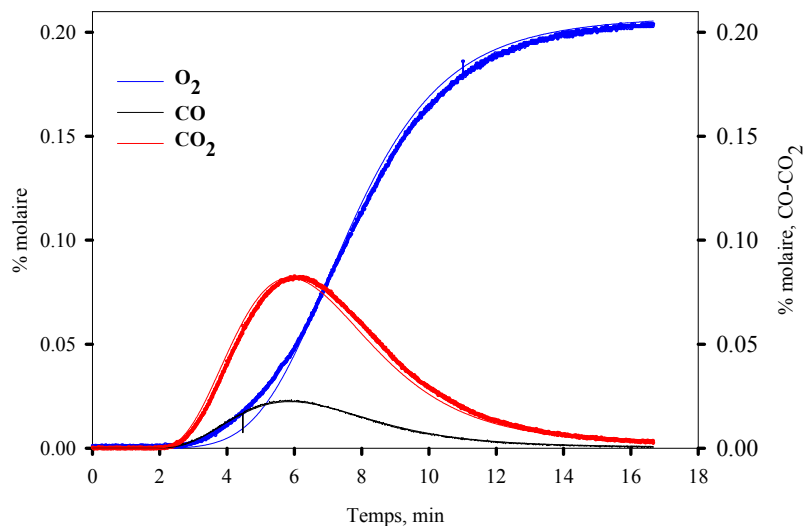


Figure 5-4: La prédiction du modèle par rapport aux données expérimentales pour l'expérience 2

Basé sur le modèle mathématique, la quantité de carbone accumulée sur la surface du catalyseur peut être déterminée. Les valeurs sont indiquées dans le tableau 5-3 et les unités sont O_2 mmol par kg de catalyseur. Il reste à savoir la quantité molaire d'oxygène nécessaire à réagir avec le carbone déposé sur la surface du catalyseur pour former du CO et de CO_2 . Le besoin en oxygène

dans l'expérience 4 était la plus élevée à 370 mmol O₂/kg et évidemment il était le plus bas pour l'expérience 3, où il n'y avait pas beaucoup de CO ou de CO₂ détecté.

Tableau 5-3: détermination de la quantité de carbone sur la surface de catalyseur

| Exp. | T °C | Cat. C mmol O ₂ /kg FePO ₄ | STY kg/h/t | %O ₂ /%Gly. molaire | O ₂ entrée % mol. |
|------|---------|--|---------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 396 | 200 | 52 | 0.39 | 1.2 |
| 2 | 399 | 130 | 48 | 0.43 | 1.9 |
| 3 | 396 | 0 | 4 | 2.25 | 3.6 |
| 4 | 434 | 370 | 83 | 0.65 | 3.1 |
| 5 | 370 | 60 | 32 | 1.27 | 4.7 |
| 6 | 355 | 112 | 41 | 1.14 | 3.2 |
| 7 | 348 | 223 | 15 | 0.78 | 1.4 |
| 8 | 356 | 263 | 76 | 0.21 | 1.1 |

D'après le tableau, la quantité de carbone déposée sur la surface du catalyseur, pour l'expérience 4, est au maximum et correspond à une valeur élevée de STY. En général, une valeur de carbone élevée demande une valeur élevée de STY et un rapport O₂/glycérine utilisé dans la réaction de déshydratation de la glycérine est faible (injection d'oxygène est faible). Sauf pour l'expérience 7, nous avons remarqué une valeur faible de STY correspond à une grande quantité de dépôt de carbone sur le catalyseur. Par contre le rapport O₂/glycérine est inférieur à 1. Nous avons constaté que les deux expériences 5 et 6, ont une valeur contradictoire, le rapport O₂/glycérine est autour de 1.2 et la quantité d'oxygène injectée est presque similaire mais, le dépôt de carbone sur le catalyseur est faible. Peut être qu'il y a des fuites dans la manipulation de procédé, ce qui génère une erreur de lecture dans le spectromètre de masse (détection de CO et de CO₂ élevée provenant d'air ce qui influence la sélectivité de l'acroléine).

Pour avoir une bonne comparaison entre les tests d'oxydation et de déshydratation, il fallait peut être faire deux expériences respective avec les mêmes quantités de la glycérine et d'oxygène injectée.

5.4 Discussion

On a constaté que la quantité de carbone déposé sur la surface du catalyseur varie d'une expérience à l'autre.

D'après les huit expériences et les huit expériences d'oxydation, on constate que le facteur le plus important est l'oxygène. Il agit à la fois comme facteur de production de l'acroléine et d'activation. Le rapport molaire O_2 /glycérine doit être entre 0.1 et 0.2 si l'on veut assurer la production de l'acroléine sans étape de régénération.

La sélectivité de l'acroléine dépend du rapport O_2 /glycérine. Quand la sélectivité en acroléine augmente et celles en CO et en CO_2 baissent. Dans le cas contraire, on obtient une mauvaise sélectivité en acroléine.

Après chaque expérience, l'activation du catalyseur n'est pas nécessaire si la quantité d'oxygène utilisée est beaucoup plus élevée que celle de la glycérine injectée. Le carbone déposé lors de la production de l'acroléine réagit rapidement avec l'oxygène. Dans le cas de l'expérience 3, le pourcentage molaire d'oxygène est de 3.65, c'est-à-dire le double du pourcentage molaire de la glycérine qui est de 1.5. Il est en excès et sa forme rentre facilement dans l'oxydation de chaque molécule contenant du carbone. Par conséquent, le test d'activation montre qu'il n'y a pas de carbone déposé sur la surface du catalyseur (Expérience 3, Annexe C, Figure C-3).

Tableau 5-4: Résultats des huit expériences

| Expériences | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T _{Opération} | °C | 382 | 385 | 380 | 362 | 337 | 323 | 330 | 318 |
| T _{Régénération} | °C | 396 | 399 | 396 | 434 | 370 | 355 | 348 | 356 |
| Solution Glycérine-eau | % mass | 20 | 40 | 20 | 40 | 40 | 20 | 20 | 40 |
| GHSV | h ⁻¹ | 1092 | 721 | 1070 | 1262 | 779 | 1112 | 872 | 1063 |
| GHSV glycérine | h ⁻¹ | 33.3 | 32.5 | 16.6 | 62.2 | 29.9 | 30.3 | 15.2 | 57.8 |
| Débit d'injection | mL/min | 1 | 0.5 | 0.5 | 1 | 0.5 | 1 | 0.5 | 1 |
| Glycérine | %mol | 3 | 4.5 | 1.5 | 4.9 | 3.8 | 2.7 | 1.7 | 5.4 |
| Eau (H ₂ O) | %mol | 56.9 | 34.6 | 28.9 | 37.7 | 29.3 | 50.9 | 32.4 | 41.6 |
| Oxygène (O ₂) | %mol | 1.23 | 1.87 | 3.65 | 3.01 | 4.68 | 3.25 | 1.42 | 1.14 |
| %O ₂ /%glycérine | molaire | 0.41 | 0.42 | 2.43 | 0.61 | 1.23 | 1.20 | 0.84 | 0.21 |
| S _{Acroléine} | % | 71.5 | 68.7 | 17 | 54.6 | 37.4 | 43.5 | 59.1 | 71.2 |
| S _{CO} | % | 15.2 | 14.8 | 32.3 | 18.8 | 21.7 | 18.4 | 12.3 | 11.4 |
| S _{CO2} | % | 7.8 | 10.2 | 48.1 | 22.4 | 36.5 | 33.5 | 23.5 | 13.4 |

CONCLUSION

Le procédé de conversion de la glycérine dans un lit fluidisé est une technologie basée sur l'aspect environnemental et économique. Il permet de valoriser la glycérine et de trouver de nouvelles technologies économiquement rentables qui s'adaptent au type de réacteur utilisé.

L'installation et la configuration du réacteur est comme étape de réussite de cette technologie car il permet d'optimiser la production de l'acroléine et de déterminer les paramètres critiques de la production. Le mode d'injection dans la zone de réaction a une influence sur le procédé et sur le rendement en acroléine. Une technique de l'injection du liquide dans le lit favorise l'évaporation complète de la solution glycérine-eau et donc une meilleure conversion de la glycérine.

Dans ce procédé, on a utilisé deux types d'injection dans deux types de réacteur.

Réacteur en métal : nous avons injecté le liquide par le haut; un tube de 1/8 po, est inséré de haut en bas à l'intérieur du réacteur. L'injection se fait à un centimètre en haut du distributeur métallique par lequel le gaz est injecté par le bas. Les deux phases gaz- liquide se rencontrent dans le lit fluidisé. Ce mode d'injection du liquide cause des problèmes soit d'agglomération du catalyseur, soit du blocage du tube d'injection.

Réacteur en quartz : on a réalisé une autre configuration permettant d'injecter la solution glycérine-eau par le bas. Pour cela, on a fait deux conduites de 3/8'', une pour le liquide et l'autre pour le gaz. Et en haut du réacteur, on a fait deux conduites, une, pour les thermocouples et l'autre pour la collecte de vapeur sortant du réacteur. Le tube d'alimentation de la solution glycérine-eau est placé au centre du distributeur en quartz afin d'injecter le liquide au centre du lit dans le réacteur et permettre de maximiser son évaporation. Ce mode d'injection est très efficace et permet d'avoir des résultats très intéressants et concluants.

Dans les deux réacteurs, nous avons réussi à injecter une solution de glycérine-eau de 40% massique ce qui a eu pour effet d'augmenter la production de l'acroléine.

L'expérience d'oxydation permet de réactiver le catalyseur en éliminant la quantité de carbone déposée sur la surface des particules. L'application de cette expérience se fait soit durant ou à la fin de l'expérience de déshydratation de la glycérine.

Afin de contrôler et stabiliser la température dans le réacteur, il faut installer plusieurs éléments chauffants sur la hauteur du réacteur. Les paramètres critiques influençant le procédé de

conversion sont la température, le débit d'injection de la solution glycérine-eau, le pourcentage de la solution de glycérine, le % d'oxygène et le mode d'injection du liquide dans le lit.

BIBLIOGRAPHIE

1. Magazine de biodiesel, <http://www.biodieselmagazine.com/articles/1123/combating-the-glycerin-glut/>
2. Organisation internationale de coopération et de développement économiques (OCDE), <http://www.planetoscope.com/energie/biocarburants>)
3. Valliyappan, T., Bakhshi, N. N., & Dalai, A. K. (2008). Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syngas. *Bioresource technology*, 99(10), 4476-4483.
4. Vieville, C., Yoo, J. W., Pelet, S., & Mouloungui, Z. (1998). Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins. *Catalysis Letters*, 56(4), 245-247.
5. Santacesaria, E., Tesser, R., Di Serio, M., Casale, L., & Verde, D. (2010). New Process for Producing Epichlorohydrin via Glycerol Chlorination. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 214-220.
6. Balaraju, M., Rekha, V., Prasad, P. S. S., Devi, B. L. A. P., Prasad, R. B. N., & Lingaiah, N. (2009). Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 354(1-2), 82-87.
7. Ulgen, A., & Hoelderich, W. (2009). Conversion of Glycerol to Acrolein in the Presence of WO₃/ZrO₂ Catalysts. *Catalysis Letters*, 131(1), 122-128.
8. Calvino-Casilda, V., Guerrero-Perez, M. O., & Banares, M. A. (2009). Microwave-activated direct synthesis of acrylonitrile from glycerol under mild conditions: Effect of niobium as dopant of the V-Sb oxide catalytic system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3-4), 192-196.
9. Le site ICIS pricing, http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage213.asp
10. Le site Alibaba, <http://www.alibaba.com/trade/search?SearchText=pure+glycerol>
11. Le site Alibaba, <http://www.alibaba.com/product-gs/382679568/epichlorohydrin.html>
12. Le site Alibaba, <http://www.alibaba.com/trade/search?SearchText=propylene+glycol>
13. Le site Alibaba, <http://www.alibaba.com/trade/search?SearchText=acrolein>
14. Le site Alibaba, <http://www.alibaba.com/trade/search?SearchText=Acrylonitrile>

15. Akiyama, M., Sato, S., Takahashi, R., Inui, K., & Yokota, M. (2009). Dehydration-hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. *Applied Catalysis A: General*, 371(1-2), 60-66.
16. Hiremath, A., Kannabiran, M., & Rangaswamy, V. (2011). 1,3-Propanediol production from crude glycerol from jatropha biodiesel process. *New Biotechnology*, 28(1), 19-23.
17. Hu, W., Knight, D., Lowry, B., & Varma, A. (2010). Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pt-Bi/C catalyst: Optimization of catalyst and reaction conditions, 2540 Olentangy River Road, P.O. Box 3337, Columbus, OH 43210-3337, United States.
18. Petrov, K., & Petrova, P. (2010). Enhanced production of 2,3-butanediol from glycerol by forced pH fluctuations. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 87(3), 943-949.
19. Chiu, C. W., Dasari, M. A., Suppes, G. J. Dehydration of Glycerol to Acetol via Catalytic Reactive Distillation. *AIChE J.* 2006, 52, 3543.
20. Mothes, G., Schnorpfeil, C., & Ackermann, J. U. (2007). Production of PHB from crude glycerol. *Engineering in Life Sciences*, 7(5), 475-479.
21. Pyle, D., & Wen, Z. (2008). Production of Omega-3 fatty acid-rich microalgae from biodiesel derived crude glycerol: Effects of glycerol impurities on algal growth and DHA production, Providence, RI, United states.
22. Garcia-Sancho, C., Moreno-Tost, R., Merida-Robles, J. M., Santamaria-Gonzalez, J., Jimenez-Lopez, A., & Torres, P. M. (2011). Etherification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides.
23. Echeverri, D. A., Cardeno, F., & Rios, L. A. (2010). Glycerolysis of Soybean Oil with Crude Glycerol Containing Residual Alkaline Catalysts from Biodiesel Production. 1-7.
24. Raj, S. M., Rathnasingh, C., Jo, J.-E., & Park, S. (2008). Production of 3-hydroxypropionic acid from glycerol by a novel recombinant *Escherichia coli* BL21 strain. *Process Biochemistry*, 43(12), 1440-1446.
25. Maglinao, R. L., & He, B. B. (2009). Thermal conversion of glycerol to primary alcohols using a batch pressure reactor, Reno, NV, United states.
26. Le site de biofuels technology LLC, http://biofuelstechnologyllc.com/Crude_Glycerine.html
27. Schmitt, C., Giebeler, L., Schierholz, R., Endres, S., Fasel, C., Vogel, H., et al. (2007). Characterization of V-W and Mo-W mixed oxide catalysts for the selective oxidation of acrolein to acrylic acid. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 221(11-12), 1525-1548.

28. Suprun, W., Lutecki, M., & Papp, H.(**2011**). TPD-TG-MS Investigations of the Catalytic Conversion of Glycerol over $\text{MO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PO}_4$ Catalysts. *Chemical Engineering and Technology*, 34(1), 134-139.
29. Munshi, M. K., Lomate, S. T., Deshpande, R. M., Rane, V. H., & Kelkar, A. A. (**2010**). Synthesis of acrolein by gas-phase dehydration of glycerol over silica supported Bronsted acidic ionic liquid catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(10), 1319-1324.
30. Kim, Y. T., Jung, K.-D., & Park, E. D.(**2010**). Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1-3), 28-36.
31. Cavani, F., Guidetti, S., Marinelli, L., Piccinini, M., Ghedini, E., & Signoretto, M. (**2010**). The control of selectivity in gas-phase glycerol dehydration to acrolein catalysed by sulfated zirconia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1-2), 197-204.
32. Deleplanque, J., Dubois, J. L., Devaux, J. F., & Ueda, W. (**2010**). Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. P.O. Box 211, Amsterdam, 1000 AE, Netherlands.
33. Alhanash, A., Kozhevnikova, E. F., & Kozhevnikov, I. V.(**2010**). Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. *Applied Catalysis A: General*, 378(1), 11-18.
34. Wang, F., Dubois, J.-L., & Ueda, W. (**2010**). Catalytic performance of vanadium pyrophosphate oxides (VPO) in the oxidative dehydration of glycerol. *Applied Catalysis A: General*, 376(1), 25-32.
35. Pathak, K., Reddy, K. M., Bakhshi, N. N., & Dalai, A. K.(**2010**). Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products. *Applied Catalysis A: General*, 372(2), 224-238.
36. Corma, A., Huber, G. W., Sauvinaud, L., & O'Connor, P. (**2008**). Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. *Journal of Catalysis*, 257(1), 163-171.
37. Chai, S.-H., Wang, H.-P., Liang, Y., Xu, B.-Q.(**2007**). Sustainable Production of Acrolein: Gas-Phase Dehydration of Glycerol over Nb_2O_5 Catalyst. *J. Catal.* **2007**, 250 (2), 342.
38. Yan, W., & Suppes, G. J. (**2009**). Low-pressure packed-bed gas-phase dehydration of glycerol to acrolein. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(7), 3279-3283.

39. Ning, L., Ding, Y., Chen, W., Gong, L., Lin, R., Yuan, L., Xin, Q.(**2008**). Glycerol Dehydration to Acrolein over Activated Carbon-Supported Silicotungstic Acids. *Chin. J. Catal.* **2008**, 29 (3), 212.
40. Sereshki, B. R., Balan, S. J., Patience, G. S., & Dubois, J. L. (**2010**). Reactive Vaporization of Crude Glycerol in a Fluidized Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 165.
41. Tao, L.-Z., Chai, S.-H., Zuo, Y., Zheng, W.-T., Liang, Y., & Xu, B.-Q. (**2010**). Sustainable production of acrolein: Acidic binary metal oxide catalysts for gas-phase dehydration of glycerol, P.O. Box 211, Amsterdam, 1000 AE, Netherlands.
42. http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/fr/Fluidized_bed_combustion
43. <http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/fr/ExxonMobil>
44. <http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/fr/Mobil>
45. Société chimique américaine
(2007):http://acswebcontent.acs.org/landmarks/industrial_t1.html
46. École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques :
<http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD0708/beiep/12/html/index.html>

ANNEXE A – DONNÉES UTILISÉES À L'ENTRÉE DU RÉACTEUR

Tableau A- 1: Données utilisées à l'entrée du réacteur

| T °C | %Gly. % mass. | Gly. % mol. | H ₂ O % mol. | O ₂ % mol. | %O ₂ /%Gly. molaire | U _g cm/s | STY kg/h/t | |
|---------|------------------|----------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------|------------|----|
| | | | | | | | MB | GC |
| 302 | 20 | 1.89 | 38.54 | 0.00 | 0.00 | 2.6 | 27 | 52 |
| 306 | 20 | 1.88 | 38.40 | 0.38 | 0.20 | 2.6 | 26 | 52 |
| 300 | 20 | 1.89 | 38.54 | 0.76 | 0.40 | 2.6 | 27 | 35 |
| 317 | 20 | 1.88 | 38.40 | 0.38 | 0.20 | 2.6 | 24 | 32 |
| 330 | 20 | 1.88 | 38.40 | 0.38 | 0.20 | 2.7 | 28 | 31 |
| 309 | 20 | 1.88 | 38.40 | 0.38 | 0.20 | 2.6 | 28 | 32 |
| 310 | 20 | 1.88 | 38.40 | 0.38 | 0.20 | 2.6 | 28 | 40 |
| 303 | 20 | 1.88 | 38.40 | 0.38 | 0.20 | 2.7 | 28 | 37 |
| 309 | 20 | 1.88 | 38.40 | 0.38 | 0.20 | 2.7 | 29 | 34 |
| 319 | 22 | 2.13 | 37.59 | 0.00 | 0.00 | 2.7 | 29 | 29 |
| 331 | 22 | 2.13 | 37.59 | 1.54 | 0.73 | 2.8 | 27 | 25 |
| 354 | 22 | 2.16 | 38.15 | 3.13 | 1.45 | 2.8 | 20 | 5 |
| 354 | 22 | 2.16 | 38.15 | 6.27 | 2.91 | 2.8 | 17 | 2 |
| 337 | 27 | 2.59 | 35.77 | 0.00 | 0.00 | 2.8 | 36 | 27 |
| 341 | 27 | 2.59 | 35.77 | 1.58 | 0.61 | 2.8 | 28 | 51 |
| 350 | 27 | 2.59 | 35.77 | 3.16 | 1.22 | 2.8 | 19 | 7 |
| 354 | 27 | 2.63 | 36.31 | 6.41 | 2.44 | 2.8 | 18 | 3 |
| 329 | 22 | 2.13 | 37.59 | 3.01 | 1.42 | 2.8 | 16 | 39 |
| 320 | 22 | 2.13 | 37.59 | 3.01 | 1.42 | 2.7 | 17 | 43 |
| 322 | 22 | 2.13 | 37.59 | 3.01 | 1.42 | 2.7 | 18 | 45 |
| 319 | 22 | 2.13 | 37.59 | 3.01 | 1.42 | 2.7 | 18 | 39 |
| 317 | 22 | 2.13 | 37.59 | 3.01 | 1.42 | 2.7 | 18 | 44 |
| 304 | 21 | 1.92 | 37.27 | 0.00 | 0.00 | 2.7 | 13 | 20 |
| 308 | 21 | 1.93 | 37.62 | 1.90 | 0.98 | 2.7 | 12 | 6 |
| 309 | 21 | 1.90 | 37.06 | 3.46 | 1.82 | 2.8 | 10 | 3 |
| 309 | 21 | 1.92 | 37.41 | 6.24 | 3.25 | 2.7 | 8 | 3 |
| 309 | 40 | 3.95 | 30.16 | 0.00 | 0.00 | 2.5 | 40 | 50 |
| 315 | 40 | 3.93 | 30.03 | 2.10 | 0.53 | 2.5 | 34 | 32 |
| 322 | 40 | 3.84 | 29.31 | 3.79 | 0.99 | 2.6 | 29 | 22 |
| 324 | 40 | 3.88 | 29.61 | 6.84 | 1.76 | 2.6 | 15 | 13 |
| 301 | 21 | 2.80 | 54.47 | 0.00 | 0.00 | 3.7 | 47 | 57 |
| 299 | 21 | 3.26 | 63.51 | 0.00 | 0.00 | 4.8 | 80 | 87 |
| 382 | 21 | 3.11 | 58.07 | 1.16 | 0.37 | 4 | 52 | 43 |
| 385 | 40 | 4.41 | 33.78 | 1.85 | 0.42 | 2.5 | 48 | 32 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|------|-------|------|------|-----|----|----|
| 380 | 21 | 1.60 | 29.89 | 3.60 | 2.25 | 3.9 | 4 | 6 |
| 362 | 40 | 4.81 | 36.86 | 3.06 | 0.64 | 4.4 | 83 | 46 |
| 337 | 40 | 3.72 | 28.53 | 4.74 | 1.27 | 2.7 | 32 | 19 |
| 328 | 40 | 3.71 | 28.48 | 4.75 | 1.28 | 2.7 | 32 | 11 |
| 323 | 21 | 2.78 | 52.06 | 3.16 | 1.14 | 4 | 41 | 23 |
| 330 | 21 | 1.79 | 33.55 | 1.36 | 0.76 | 3.2 | 15 | 21 |
| 318 | 40 | 5.32 | 40.76 | 1.13 | 0.21 | 3.7 | 64 | 28 |
| 322 | 40 | 5.32 | 40.76 | 1.13 | 0.21 | 3.7 | 76 | 29 |

ANNEXE B – RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES RÉALISÉES SUR LE RÉACTEUR

Tableau B- 1: Résultats des expériences réalisées sur le réacteur

| Acro. % mol. | H ₂ O % mol. | O ₂ % mol. | CO ₂ % mol. | CO % mol. | X % | S _{acro.} % | S _{CO} % | S _{CO2} % | Y _{acro} % | t heure |
|-----------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------|--------|-------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|------------|
| 1.60 | 2 | 0 | 0.2 | 0.3 | 91 | 97 | 2.4 | 1.1 | 88 | 0.60 |
| 1.59 | 1.6 | 0.1 | 0.5 | 0.5 | 94 | 93 | 3.4 | 3.5 | 88 | 1.17 |
| 1.56 | 1.6 | 0.1 | 0.6 | 0.5 | 96 | 89 | 5.1 | 5.4 | 86 | 2.00 |
| 1.41 | 1.9 | 0 | 0.6 | 0.7 | 90 | 87 | 6.8 | 6.3 | 78 | 2.97 |
| 1.58 | 1.9 | 0 | 0.3 | 0.6 | 98 | 89 | 6.9 | 3.7 | 87 | 4.40 |
| 1.59 | 1.8 | 0 | 0.3 | 0.5 | 97 | 91 | 5.7 | 3.4 | 88 | 5.67 |
| 1.63 | 1.9 | 0 | 0.3 | 0.5 | 97 | 93 | 4.5 | 2.4 | 90 | 6.80 |
| 1.63 | 2 | 0 | 0.2 | 0.5 | 97 | 93 | 5.1 | 2.3 | 90 | 8.10 |
| 1.64 | 1.7 | 0 | 0.2 | 0.4 | 97 | 93 | 4.4 | 2.4 | 91 | 9.43 |
| 1.60 | 2 | 0.1 | 0.8 | 0.9 | 97 | 82 | 9.6 | 8.7 | 80 | 10.43 |
| 1.48 | 2 | 0.1 | 1 | 1.2 | 97 | 75 | 13.4 | 11.5 | 73 | 11.43 |
| 0.48 | 1.4 | 2.2 | 2.2 | 2 | 97 | 25 | 35.5 | 39.8 | 24 | 12.43 |
| 0.18 | 1.4 | 6.4 | 2.7 | 2.6 | 98 | 9 | 44.5 | 46.6 | 9 | 13.43 |
| 1.98 | 1.2 | 0.1 | 0.6 | 0.6 | 95 | 85 | 7.6 | 6.9 | 81 | 13.93 |
| 1.84 | 1.7 | 0.1 | 1.9 | 1.7 | 95 | 79 | 9.9 | 11.0 | 75 | 14.43 |
| 0.51 | 1.3 | 4.9 | 3.2 | 2.8 | 95 | 22 | 36.0 | 41.7 | 21 | 14.93 |
| 0.28 | 1.2 | 5.5 | 3.5 | 3.2 | 96 | 12 | 41.8 | 46.3 | 11 | 15.43 |
| 1.31 | 2 | 0.1 | 2.6 | 2.7 | 97 | 66 | 17.1 | 16.4 | 65 | 16.43 |
| 1.34 | 2 | 0.1 | 2.5 | 2.5 | 96 | 69 | 15.2 | 15.5 | 66 | 17.43 |
| 1.40 | 2 | 0.1 | 2.5 | 2.3 | 97 | 71 | 13.9 | 14.9 | 69 | 18.43 |
| 1.33 | 1.4 | 0.1 | 2.5 | 2.4 | 97 | 68 | 15.4 | 16.5 | 66 | 19.43 |
| 1.39 | 1.5 | 0.1 | 2.5 | 2.4 | 97 | 71 | 14.2 | 15.0 | 69 | 20.43 |
| 0.84 | 2.6 | 0.3 | 2.6 | 2.2 | 94 | 50 | 22.9 | 27.1 | 47 | 21.02 |
| 0.38 | 1.8 | 1.8 | 2.6 | 2.6 | 94 | 22 | 38.5 | 39.2 | 21 | 21.52 |
| 0.17 | 1.7 | 4.1 | 2.7 | 2.7 | 94 | 10 | 45.2 | 44.7 | 9 | 22.02 |
| 0.16 | 1.5 | 8.4 | 3.1 | 3 | 93 | 9 | 44.8 | 45.9 | 9 | 22.52 |
| 2.44 | 1.6 | 0.2 | 2.7 | 2.3 | 97 | 72 | 12.9 | 15.4 | 69 | 23.02 |
| 1.81 | 1.8 | 0.6 | 3.3 | 3.6 | 97 | 54 | 24.4 | 22.0 | 52 | 23.52 |
| 1.30 | 1.8 | 0.8 | 4.3 | 3.8 | 97 | 39 | 28.6 | 32.0 | 38 | 24.02 |
| 0.73 | 1.8 | 3 | 5.9 | 5.7 | 96 | 22 | 38.3 | 39.9 | 21 | 24.52 |
| 1.89 | 2.2 | 0.3 | 2.7 | 2.1 | 97 | 75 | 10.8 | 14.0 | 73 | 25.02 |
| 2.42 | 1.9 | 0.5 | 2.6 | 2.1 | 98 | 82 | 7.9 | 9.7 | 80 | 25.52 |

| | | | | | | | | | | |
|------|-----|-----|-----|-----|----|----|------|------|----|-------|
| 1.96 | 2.1 | 0.2 | 1.3 | 2.4 | 91 | 74 | 13.5 | 6.9 | 67 | 26.52 |
| 2.64 | 2.1 | 0.1 | 1.3 | 1.8 | 92 | 71 | 13.1 | 9.1 | 65 | 27.52 |
| 0.23 | 1.7 | 0 | 2.9 | 1.9 | 79 | 19 | 31.3 | 46.6 | 15 | 28.52 |
| 2.36 | 1.7 | 0 | 3 | 2.5 | 95 | 58 | 17.2 | 20.4 | 55 | 29.52 |
| 1.23 | 1.8 | 0 | 3.9 | 2.3 | 89 | 41 | 20.3 | 34.1 | 36 | 30.27 |
| 0.84 | 1.3 | 0 | 3.8 | 2.3 | 88 | 28 | 25.3 | 42.1 | 25 | 31.27 |
| 1.11 | 1.3 | 0 | 3.8 | 2.1 | 91 | 47 | 17.1 | 31.0 | 43 | 32.27 |
| 0.92 | 1.7 | 0 | 1.5 | 0.8 | 85 | 62 | 11.1 | 21.2 | 53 | 33.27 |
| 2.17 | 1.3 | 0 | 1 | 0.9 | 60 | 74 | 10.1 | 11.9 | 44 | 34.27 |
| 2.49 | 1.8 | 0 | 1 | 0.8 | 69 | 74 | 9.1 | 11.8 | 51 | 34.77 |

ANNEXE C – RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES RÉALISÉES SUR LE RÉACTEUR

Expérience d'oxydation 1 : cette expérience est menée directement après l'expérience de déshydratation de la glycérine 1, réalisé à 382 °C, avec un débit d'injection de la solution glycérine-eau de 1 ml/min. La solution de glycérine-eau utilisée est de 20 % massique.

Tableau C- 1: Paramètres d'oxydation du catalyseur

| | Débit Argon mL/min | Débit O ₂ +argon mL/min | Temps min | Température °C |
|---------|-----------------------|---------------------------------------|--------------|-------------------|
| Étape 1 | 600 | 0 | 0-15 | 392 |
| Étape 2 | 0 | 600 | 15-20 | 396 |
| Étape 3 | 600 | 0 | 15-20 | 390 |

Les résultats d'oxydation sont illustrés dans la figure C-1

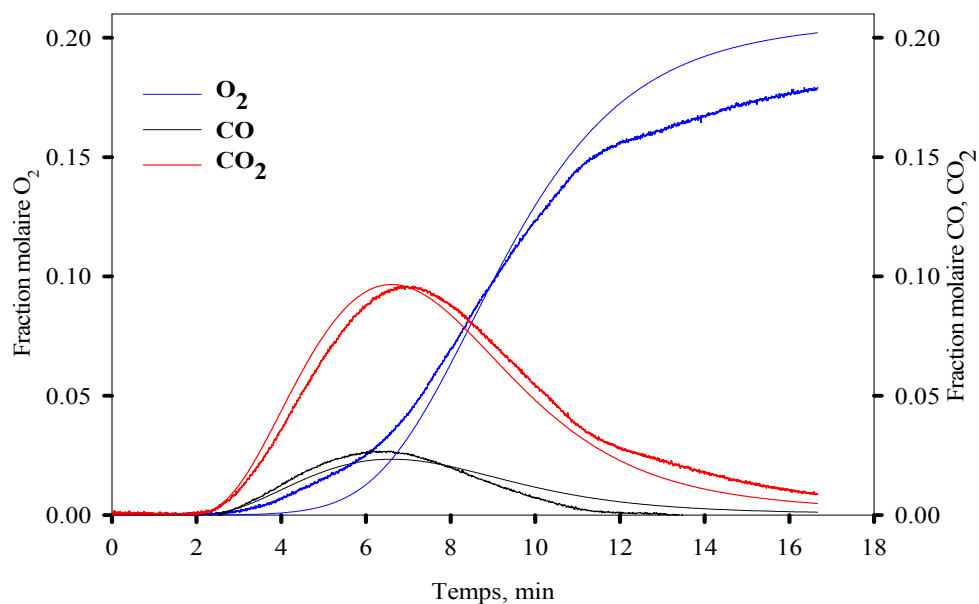


Figure C- 1: Oxydation du catalyseur à 396 °C

On voit nettement que, dès l'injection de l'oxygène, la formation du CO et du CO₂ commence. Le pic de CO₂ atteint un niveau de 10 % molaire et celui de CO un niveau de 3 % molaire. Après la stabilisation de l'oxygène, les deux produits commencent à disparaître. Le temps d'oxydation est d'environ 15 min. De plus, le débit d'injection du liquide dans le réacteur est de 1 mL/min.

Expérience d'oxydation 2 : Cette expérience est menée directement après l'expérience de déshydratation 2, réalisée à 385 °C avec un débit d'injection de la solution glycérine-eau est de 0.5 mL/min. La solution de glycérine-eau utilisée est de 40 % massique.

Tableau C- 2 : Paramètres d'oxydation du catalyseur

| | Débit _{Argon} mL/min | Débit _{O₂+argon} mL/min | Temps min | Température °C |
|---------|----------------------------------|--|--------------|-------------------|
| Étape 1 | 600 | 0 | 0-15 | 392 |
| Étape 2 | 0 | 600 | 15-20 | 399 |
| Étape 3 | 600 | 0 | 15-20 | 396 |

Les résultats d'oxydation sont illustrés dans la figure C-2

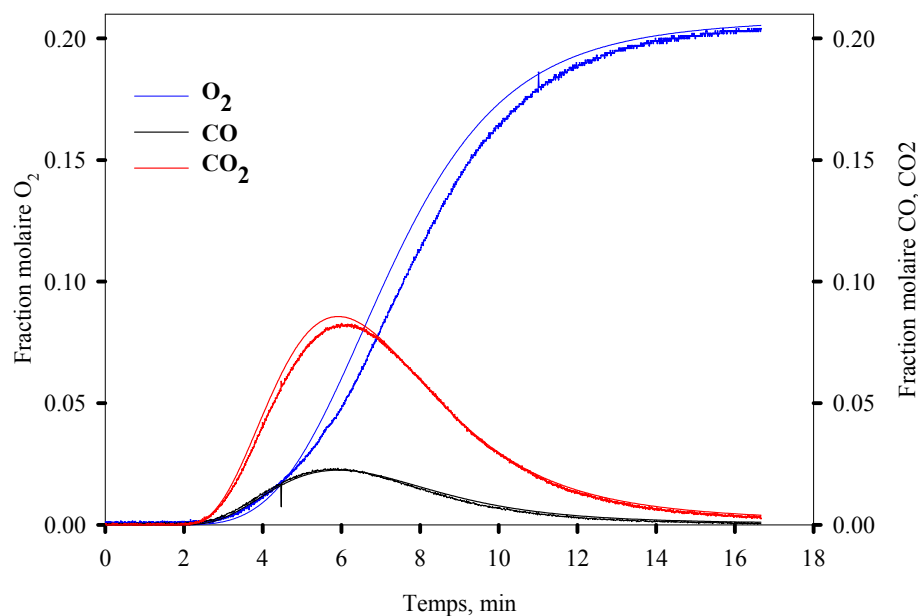


Figure C- 2: Oxydation du catalyseur à 399 °C

Dans cette expérience, le pic de CO_2 atteint un niveau de 8 % molaire et celui de CO un niveau de 2 % molaire. Après la stabilisation de l'oxygène, les deux produits commencent à disparaître. Le temps d'oxydation est d'environ 15 min.

Expérience d'oxydation 3 : Cette expérience est fait directement après l'expérience de déshydratation de la glycérine 3, opérée à 380°C avec un débit d'injection de la solution glycérine-eau de 0.5 mL/min. La solution de glycérine-eau utilisée est de 20 % massique.

Tableau C- 3: Paramètres d'oxydation du catalyseur

| | Débit Argon mL/min | Débit O_2+argon mL/min | Temps min | Température $^\circ\text{C}$ |
|---------|--------------------------------|---|--------------|---------------------------------|
| Étape 1 | 600 | 0 | 0-15 | 394 |
| Étape 2 | 0 | 600 | 15-20 | 396 |
| Étape 3 | 600 | 0 | 15-20 | 393 |

Les résultats d'oxydation sont illustrés dans la figure C-3

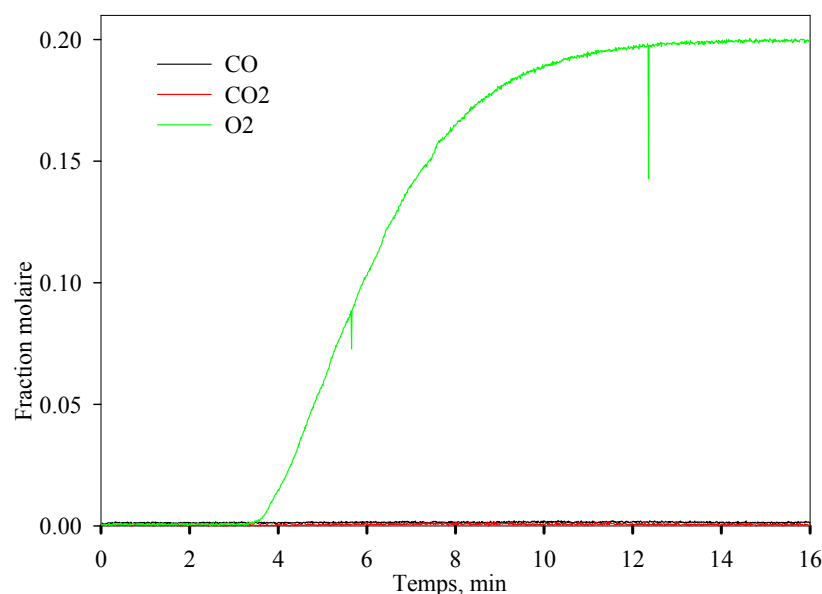


Figure C- 3: Oxydation du catalyseur à 396°C

Cette expérience montre qu'il n'y a pas de carbone déposé sur la surface du catalyseur (Figure 5-4). Lors de l'expérience de déshydratation de la glycérine 3, le rapport oxygène/glycérine est très élevé et la quantité de glycérine injectée est trop petite par rapport à celle d'oxygène injecté. Dans cette expérience, l'oxygène est en excès et a deux fonctions dans le réacteur : l'activation et l'oxydation.

Expérience d'oxydation 4 : Cette expérience est menée directement après l'expérience de déshydratation de la glycérine 4, réalisée à 362 °C, avec un débit d'injection de la solution glycérine-eau de 1 mL/min. La solution de glycérine-eau utilisée est de 40 % massique.

Tableau C- 4: Paramètres d'oxydation du catalyseur

| | Débit Argon mL/min | Débit O ₂ +argon mL/min | Temps min | Température °C |
|---------|-----------------------|---------------------------------------|--------------|-------------------|
| Étape 1 | 600 | 0 | 0-15 | 410 |
| Étape 2 | 0 | 600 | 15-20 | 434 |
| Étape 3 | 600 | 0 | 15-20 | 420 |

Les résultats d'oxydation sont illustrés dans la figure C-4:

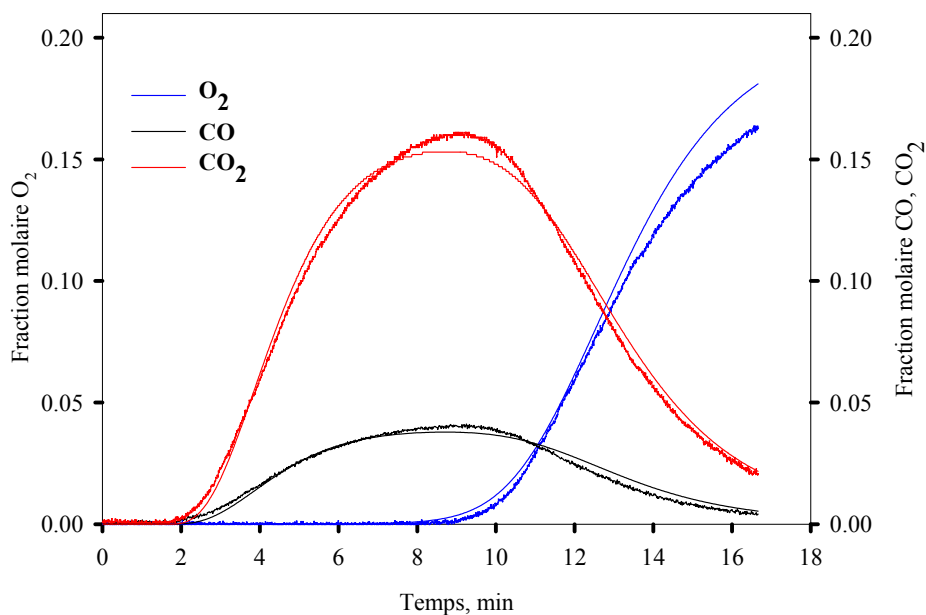


Figure C- 4: Oxydation du catalyseur à 434 °C

Le pic de CO_2 atteint un niveau de 15 % molaire et celui de CO un niveau de 4 % molaire. On constate qu'il y a beaucoup de carbone déposé sur la surface du catalyseur. Le pic de l'oxygène commence à monter après 10 min, et sort 6 min après les deux pics de CO et de CO_2 . Cela montre clairement qu'il réagit avec le carbone jusqu'à son élimination.

Expérience d'oxydation 5 : Cette expérience est menée directement après l'expérience de déshydratation de la glycérine 5, réalisée à 337°C , avec un débit d'injection de la solution glycérine-eau de 0.5 mL/min. La solution de glycérine-eau utilisée est de 40 % massique.

Tableau C- 5: Paramètres d'oxydation du catalyseur

| | Débit Argon mL/min | Débit O_2+argon mL/min | Temps min | Température $^\circ\text{C}$ |
|---------|--------------------------------|---|--------------|---------------------------------|
| Étape 1 | 600 | 0 | 0-15 | 356 |
| Étape 2 | 0 | 600 | 15-20 | 370 |
| Étape 3 | 600 | 0 | 15-20 | 368 |

Les résultats d'oxydation sont illustrés dans la figure C-5:

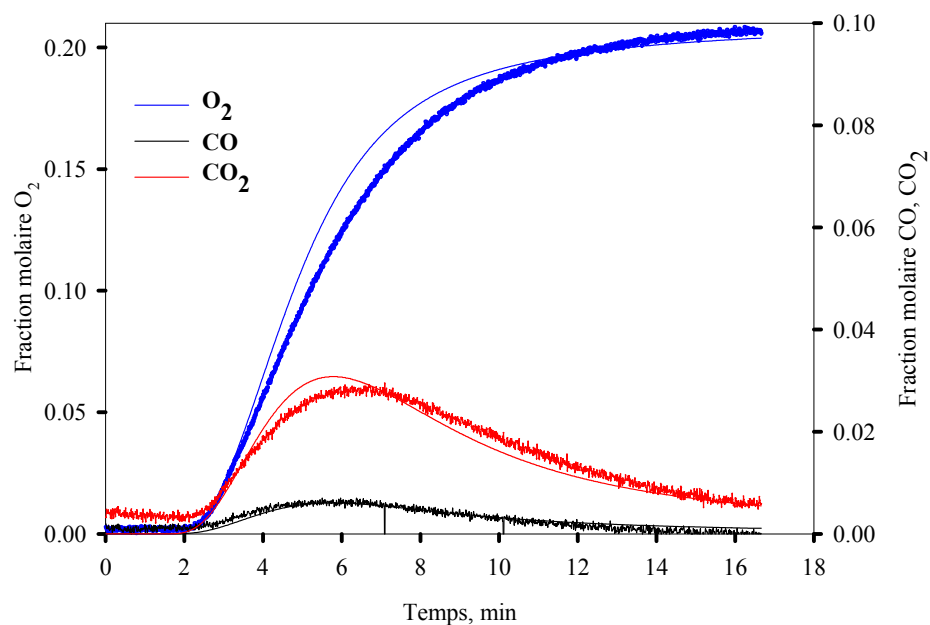


Figure C- 5: Oxydation du catalyseur à 370°C

Le pic de CO_2 atteint un niveau de 3 % molaire et celui de CO un niveau de 1 % molaire. Dans ce test, l'injection de la solution glycérine-eau est considérable. Malgré la quantité élevée de l'oxygène injecté durant l'expérience de conversion de la glycérine en acroléine, le carbone ne réagit pas complètement et il reste une petite quantité qui va être éliminée durant l'expérience d'oxydation. Après la stabilisation de l'oxygène, les deux produits commencent à disparaître. Le temps d'oxydation est d'environ 15 min.

Expérience d'oxydation 6 : Cette expérience est réalisée directement après l'expérience de déshydratation 6, qui est opérée à 323 °C avec un débit d'injection de la solution glycérine-eau de 1 mL/min. La solution de la glycérine-eau utilisée est de 20 % massique.

Tableau C- 6: Paramètres d'oxydation du catalyseur

| | Débit Argon mL/min | Débit O_2 +argon mL/min | Temps min | Température °C |
|---------|-----------------------|-------------------------------------|--------------|-------------------|
| Étape 1 | 600 | 0 | 15 | 338 |
| Étape 2 | 0 | 600 | 15 | 355 |
| Étape 3 | 600 | 0 | 15 | 355 |

Les résultats d'oxydation sont illustrés dans la figure C-6:

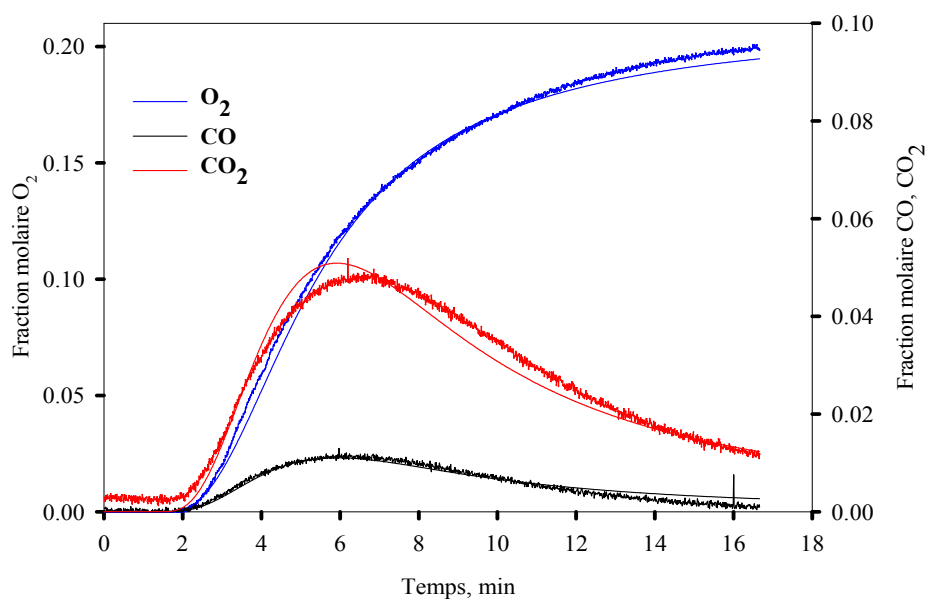


Figure C- 6: Oxydation du catalyseur à 355 °C

Le pic de CO_2 atteint un niveau de 5 % molaire et celui de CO un niveau de 1 % molaire. L'oxygène réagit et élimine en continue le carbone déposé sur la surface du catalyseur. À 13 % molaire de sa consommation, les pics de CO et CO_2 , baissent graduellement jusqu'à la disparition complète du carbone. Dans ce test, la corrélation de chaque gaz avec les résultats théoriques est parfaite.

Expérience d'oxydation 7 : Cette expérience est menée directement après l'expérience de déshydratation de la glycérine 7, réalisée à 330 °C avec un débit d'injection de la solution glycérine-eau de 0.5 mL/min. La solution de glycérine-eau utilisée est de 20 % massique.

Tableau C- 7: Paramètres d'oxydation du catalyseur

| | Débit Argon mL/min | Débit $\text{O}_2 + \text{argon}$ mL/min | Temps min | Température °C |
|---------|--------------------------------|---|--------------|-------------------|
| Étape 1 | 600 | 0 | 0-15 | 339 |
| Étape 2 | 0 | 600 | 15-20 | 348 |
| Étape 3 | 600 | 0 | 15-20 | 348 |

Les résultats d'oxydation sont illustrés dans la figure C-7:

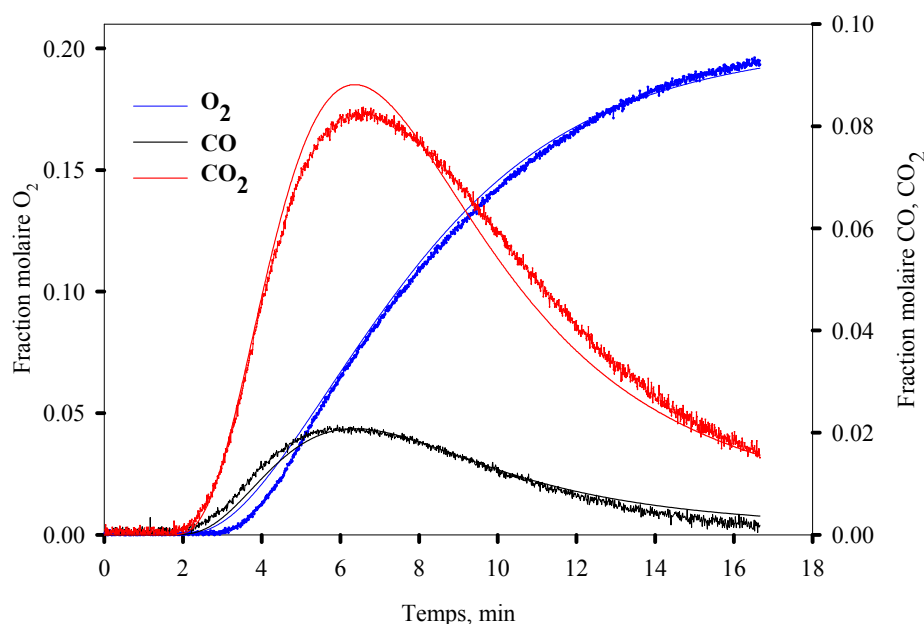


Figure C- 7: Oxydation du catalyseur à 348 °C

Le pic de CO_2 atteint un niveau de 8 % molaire et celui de CO un niveau de 2 % molaire. Le temps d'oxydation est d'environ 15 min.

Expérience d'oxydation 8 : Cette expérience est réalisée directement après l'expérience de déshydratation de la glycérine 8, opérée à 318 °C avec un débit d'injection de la solution glycérine-eau de 1 mL/min. La solution de la glycérine-eau utilisée est de 40 % massique.

Tableau C- 8: Paramètres d'oxydation du catalyseur

| | Débit Argon mL/min | Débit O_2 +argon mL/min | Temps min | Température °C |
|---------|-----------------------|-------------------------------------|--------------|-------------------|
| Étape 1 | 600 | 0 | 0-15 | 340 |
| Étape 2 | 0 | 600 | 15-20 | 356 |
| Étape 3 | 600 | 0 | 15-20 | 355 |

Les résultats d'oxydation sont illustrés dans la figure C-8:

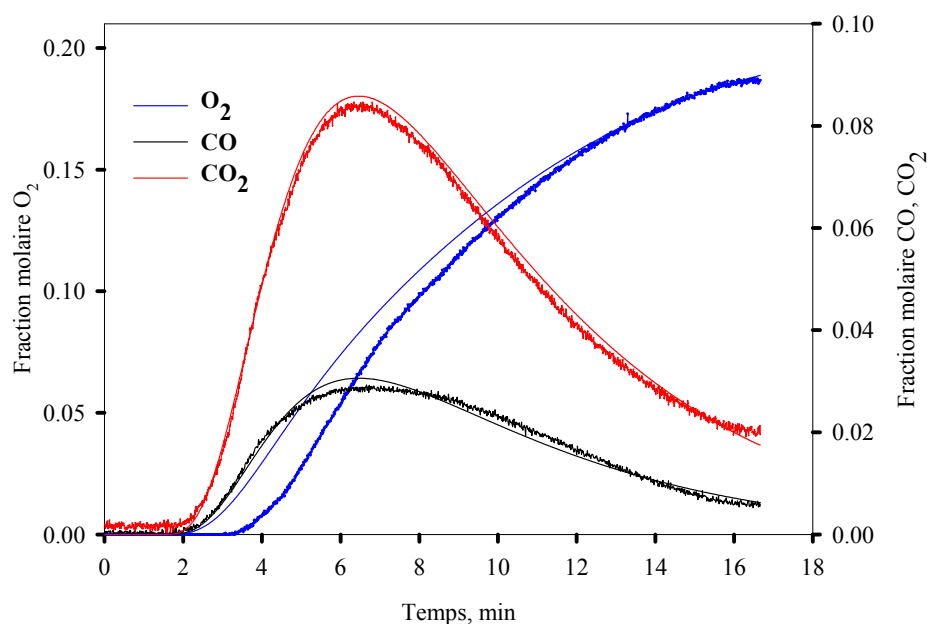


Figure C- 8: Oxydation du catalyseur à 356 °C

Le pic de CO_2 atteint un niveau de 9 % molaire et celui de CO un niveau de 3 % molaire. Dans l'expérience de conversion, la quantité injectée de la solution glycérine-eau est beaucoup plus grande que celle de l'oxygène et le débit d'injection est au maximum de 1ml/min. Durant l'expérience d'oxydation, le carbone restant est éliminé facilement par l'oxygène utilisé. Le temps d'oxydation est d'environ 15 min.